

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. A.-L. BERTON

Ingénieur-Chimiste - Licencié ès Sciences

Préparateur à l'Institut Chimique



1^{re} THÈSE : Mécanisme de l'hydrogénation catalytique
des phénols par le noir de platine

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté

soutenues le 4 juillet 1924 devant la Commission d'examen

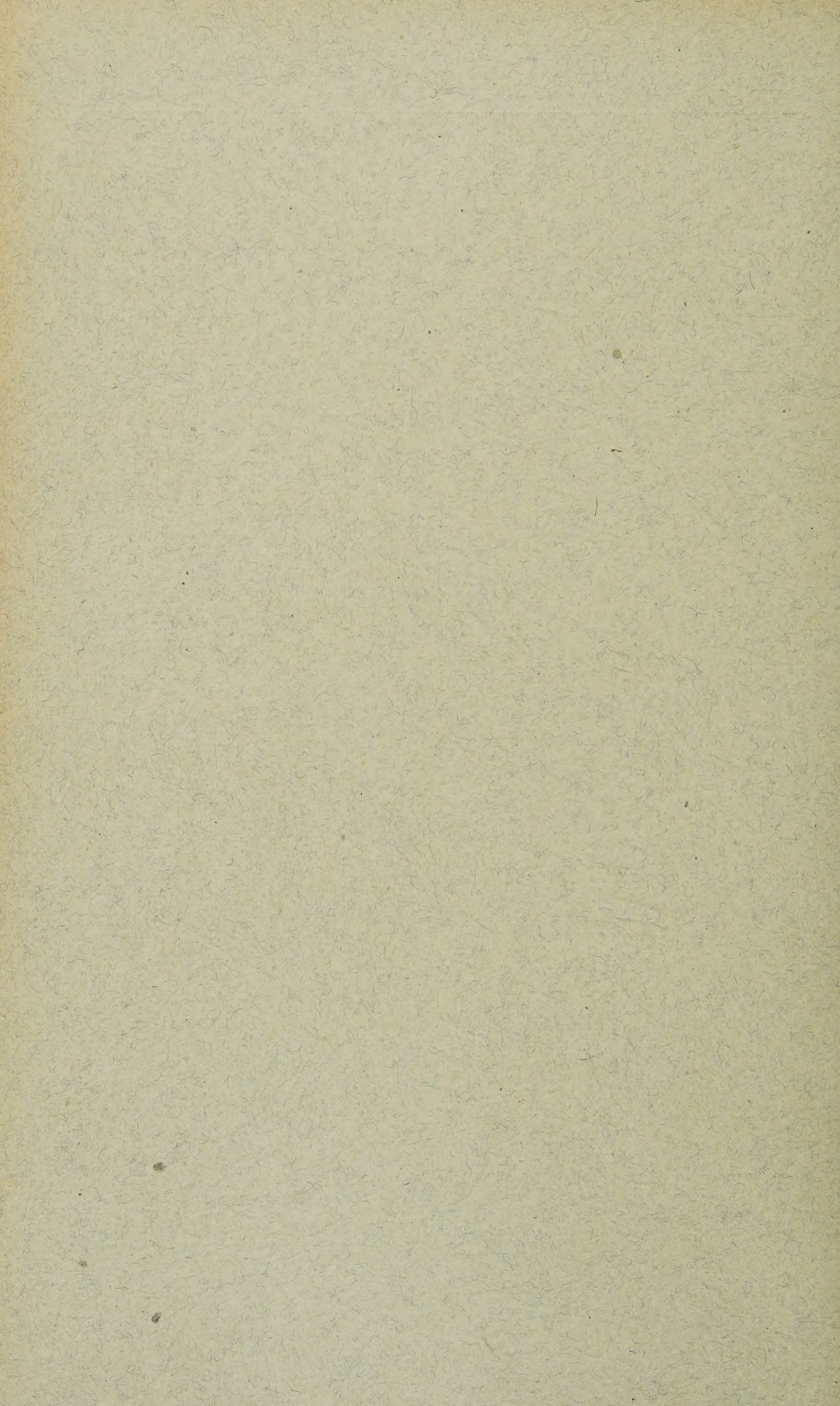
Président	MM. GUNTZ
Examineurs	VAVON
	COURTOT

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

4 et 6, Rue de la Croix-de-Bourgogne

1924





Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le Titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. A.-L. BERTON

Ingénieur-Chimiste - Licencié ès Sciences

Préparateur à l'Institut Chimique



1^{re} THÈSE : Mécanisme de l'hydrogénation catalytique
des phénols par le noir de platine

2^e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté

soutenues le 4 juillet 1924 devant la Commission d'examen

Président MM. GUNTZ

Examineurs . . . } VAVON
COURTOT



NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

4 et 6, Rue de la Croix-de-Bourgogne

1924

Université de Nancy = Faculté des Sciences

Doyen: M. PETIT

Assesseur: M. GAIN

Professeurs honoraires: MM. HALLER, BLONDLOT,
CARTAN, BLAISE, LE MONNIER, THOULET,
MULLER, GUYOT.

Chargé de cours honoraire: M. MILLOT

Professeurs:

MM. PETIT	Chimie agricole.
VOGT	Mathématiques appliquées.
GUNTZ	Chimie minérale.
CUÉNOT.....	Zoologie.
GAIN	Botanique.
GUTTON	Physique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
MAUDUIT	Electrotechnique.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
BOURION	Chimie physique et Electro- chimie.
DARMOIS (E.).....	Physique.
VAVON	Chimie organique.
TRAVERS	Chimie industrielle.
LONGCHAMBON ...	Minéralogie.
FALLOT	Géologie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
DARMOIS (G.).....	Analyse supérieure.
BOUIN	Zoologie appliquée.
GRUMBACH	Physique.
CROZE	Physique.

Chargé de Cours:

MM. JOLY	Géologie de Lorraine.
CORNUBERT	Chimie.

Maître de Conférences:

MM. MENTRÉ	Mécanique appliquée.
RAYBAUD	Botanique.

Secrétaire: M. BERTRAND

A mon Maître

M. G. VAVON

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

Respectueux hommage

A Monsieur AUBERTIN
Professeur à l'Ecole Navale

Témoignage de reconnaissance

PREMIÈRE THÈSE

Mécanisme de l'Hydrogénation catalytique des phénols
par le noir de platine

INTRODUCTION

Les premiers travaux publiés sur l'hydrogénation catalytique des phénols remontent à une vingtaine d'années ; aujourd'hui, l'hydrogénation du phénol en particulier est réalisée industriellement.

Sabatier et Senderens, ayant montré que leur méthode générale d'hydrogénation par le nickel réduit pouvait s'appliquer au benzène et à ses homologues (1) songent à l'appliquer aux phénols. Ce fut également l'intention d'autres chercheurs, si bien que Van der Laan (2) en octobre 1903 publie, le premier, un mémoire sur la transformation du phénol en cyclohexanol, par hydrogénation sur le nickel à 140° -- 160° . Puis Sabatier et Senderens, deux mois plus tard (3), publient une note aux Comptes Rendus sur la « préparation directe du cyclohexanol et de la cyclohexanone à partir du phénol ».

Par leur technique habituelle, et vers 215° - 230° en présence de nickel le phénol est hydrogéné en un mélange de cyclohexanol-cyclohexanone. Il suffit d'envoyer ce mélange, avec de l'hydrogène, sur du nickel à 140° - 150° , pour obtenir du cyclohexanol pur, ou, sans hydrogène et sur du cuivre à 300° , ce qui conduit à la cyclohexane pure.

Enfin Brunel (4), en décembre 1903, utilisant la technique de Sabatier-Senderens, légèrement modifiée, hydrogène également le phénol en cyclohexanol, il opère vers 170° - 175° et

transforme de même le thymol et le carvacrol en alcools, par hydrogénation à 180°-185° et 195°-200°.

En 1905, Sabatier et Mailhe (5) hydrogènent les trois crésols. Ils préparent ainsi les trois alcools correspondants, ou les trois cétones, comme pour le phénol. En opérant à 200°-230°, l'ortho et le para-crésol donnent presque uniquement les alcools, avec des traces de cétones; par contre le méta-crésol, dans les mêmes conditions, donne un mélange d'alcool et de cétone, d'autant plus riche en cette dernière que la température où l'on opère est plus élevée.

Holleman, Van der Laan et Slijper (6) préparent des quantités notables de cyclohexanol par la méthode de Sabatier-Senderens, en opérant à 140°-150°, ils trouvent de la cyclohexanone dans le produit hydrogéné. Ils font passer le mélange à nouveau sur du nickel à 140°-150° pour faire disparaître la cétone et ceci sans succès, ce que les auteurs constatent en ces termes: « MM. Sabatier et Senderens recommandent une nouvelle distillation sur le nickel réduit pour obtenir le cyclohexanol pur, dans une atmosphère d'hydrogène, en tenant la température du mélange à 140°-150°. Ayant cependant hydrogéné le phénol à cette température, il n'était pas étonnant qu'un nouveau traitement ne nous menât pas à une hydrogénation de la cétone. » Ils éliminent celle-ci par sa combinaison avec la benzaldéhyde et le point de fusion du cyclohexanol, qui jusqu'alors avait été mentionné à 16°-17°, passe à 20°.

Sabatier et Mailhe (7) hydrogènent ensuite les diméthylphénols ou xylénols, avec des résultats plus ou moins bons suivant les cas; le diméthyl 1,3 phénol 4; le diméthyl 1,4 phénol 2, sont hydrogénés en alcools correspondants avec de bons rendements, il n'en est pas de même du diméthyl 1,2

phénol 4, dont les 2/3 sont ramenés à l'état d'ortho-xylène.

Freundler (8) prépare également du cyclohexanol en suivant la technique de Brunel. Un instant il pense avoir isolé un di ou tétrahydro-phénol, comme produit intermédiaire de l'hydrogénation du phénol, mais se rend vite compte qu'il n'en est rien et confirme les résultats de Sabatier-Senderens.

Puis viennent les travaux d'Ipatief (9) sur l'hydrogénation des liquides à haute température, sous fortes pressions (100 à 300 atm.), sans agitation et sous l'influence de divers métaux catalyseurs (Fe, Ni, Cu, etc.) : le phénol donne du cyclohexanol parfois de la cyclohexanone ; il utilise ensuite les oxydes des métaux communs comme catalyseurs (10), principalement NiO et Ni^2O^3 , ce dernier lui donnant de meilleurs résultats que le métal réduit : 25 gr. de phénol, avec 2 gr. de catalyseur, à 245° sont hydrogénés sous 250 atm. en 14 heures ; il obtient un peu de cyclohexane, à côté du cyclohexanol. L' α et le β naphthol donnent les décahydronaphtols correspondants.

En 1908, Sabatier et Mailhe (11) hydrogènent les polyphénols ; ils opèrent à température aussi basse que possible. L'hydroquinone, par exemple, à 130°, donne le cis-cyclohexadiol 1-4 ou quinone cis et à 160° on obtient un mélange des quinones cis et trans, de cyclohexanol et de phénol. Le pyrogallol donne un cyclohexa-triol 1, 2, 3 fondant à 67°.

Henderson et Boyd (12), par la méthode de Sabatier-Senderens, réduisent en alcool correspondant le 3,5 di-éthylphénol ; et le thymo-quinol est hydrogéné en menthane-di-ol 2,5 par Henderson et Sutherland (13).

Puis, en 1911, Darzens et Rost (14) transforment le para-butylphénol, le méthylbutyl 2,4 phénol 1 et le diméthylbutyl 2, 6, 4 phénol 1, en alcools correspondants, par le nickel réduit et l'hydrogène vers 130°, montrant l'application possible

de la méthode d'hydrogénation de Sabatier-Senderens aux phénols de structure compliquée.

A ce moment, Skita et Ritter (15) étudient le procédé de réduction de Sabatier-Senderens et sa réversibilité en opérant à 190°-200° : le phénol et le méta-crésol leur ont donné un peu de carbure, beaucoup de cétone et peu d'alcool; les cétones seules donnent également à la réduction des carbures: ils admettent que l'hydrogénation du phénol est réversible et qu'une hydrogénation complète est pratiquement impossible:



Puis, en 1912, Willstätter et Hatt (16) hydrogènent du phénol en petite quantité et dans l'acide acétique, par le noir de platine: ils arrivent à un mélange de cyclohexane et de cyclohexanol. « *La cyclohexanone dans le produit d'hydrogénation n'a pas été découverte par le bisulfite ou sa condensation avec la benzaldéhyde.* »

Brochet (17), en 1913, considère avec juste raison que, pour les hydrogénations par le nickel réduit, en milieu liquide le principal facteur est une bonne agitation et qu'il est inutile d'opérer à pression élevée et haute température, comme dans la méthode d'Ipatief. Par agitation, le phénol s'hydrogène à 100°-150°, assez lentement à la pression atmosphérique, très rapidement sous 25 atmosphères. *Il se transforme intégralement en cyclohexanol exempt de cyclohexanone*; il en est de même pour les trois crésols; quant aux polyphénols, leur hydrogénation est beaucoup plus lente.

Ipatief (18) continue l'application de sa méthode sous forte pression et à haute température en hydrogénant les phénols ou les éthers phénoliques ayant une chaîne latérale non saturée; l'anéthol, par exemple, hydrogéné sous 50 atm. et à 95°,

donne le dihydro-anéthol; à 180°-200° le groupe méthoxyl saute et il obtient du propylcyclohexane, par hydrogénation du noyau; dans un autre mémoire, en collaboration avec Louvogui (19), il hydrogène les phénols polyatomiques et leurs éthers avec des rendements plus ou moins satisfaisants.

Durant les hostilités, les mémoires sur l'hydrogénation catalytique des phénols furent rares et ce n'est qu'à partir de 1920 qu'il y eut de nouveaux travaux publiés à ce sujet.

C'est ainsi qu'Osterberg et Kendahl (20) préparent de grandes quantités de cyclohexanol, pour travaux ultérieurs, à partir du phénol et par la méthode d'Ipatief.

Senderens et Aboulenc (21) hydrogènent les trois diphénols en milieu liquide; en général sous 30 kg. de pression vers 130° en milieu alcoolique. Ils obtiennent ainsi très commodément et pour chaque diphénol le di-ol correspondant, mélange cis-trans.

MM. Vavon et Détrie (22) hydrogènent le phénol par le noir de platine dans divers solvants et obtiennent un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone, confirmant les résultats de Willstätter (*loc. cit.*). De plus, ils montrent qu'il se forme *intermédiairement de la cyclohexanone*, que ce n'est pas une réaction secondaire et que la plus grande partie du cyclohexanol provient de la cyclohexanone et non directement du phénol.

C'est à cette époque que le travail qui suit a été entrepris, afin de généraliser les résultats obtenus précédemment par MM. Vavon et Détrie; pour être complet dans la bibliographie de l'hydrogénation des phénols, je citerai les travaux suivants, publiés alors que mes recherches étaient en cours.

En 1922, Voorhies et Adams (23) indiquent dans un premier mémoire que les hydrogénations peuvent être effectuées

avec les oxydes de platine, dont ils donnent la préparation; c'est ainsi que 62 gr. de phénol sont hydrogénés sous 2 atm. 75 avec 0 gr. 65 de catalyseur en six heures; 54 gr. de cyclohexanol sont obtenus avec des traces de benzène.

Brochet (24) publie un long mémoire sur l'hydrogénation du phénol et des crésols en milieu liquide, par le nickel sous pression (25 atm.) et vers 150°-180° (recherches entreprises avant et continuées après guerre). Il obtient les alcools correspondants avec des rendements quantitatifs *exempts de cétones*. En collaboration avec M. Cornubert (25), il hydrogène l' α et le β naphthol, ceux-ci sont transformés en dérivés tétrahydrogénés et l'on obtient les quatre tétrahydronaphtols prévus par la théorie.

Armstrong et Hilditch (26) hydrogènent le phénol à 150°-190° sous pression, en présence de nickel réduit, et d'un activateur « Promoter » : carbonate de soude; le phénol est transformé en cyclohexanol contenant 5 % de cyclohexanone, ils rapprochent ces résultats de ceux obtenus antérieurement par MM. Vavon et Détrie.

Enfin, en mars 1923, Skita (27), à la suite de recherches sur la stéréochimie des alcools cycliques, est amené à hydrogéner sous pression (3 atm.) les trois crésols. Ceux-ci, avec le platine colloïdal, en suspension dans une solution aqueuse de gomme arabique, en présence de HCl et d'acide acétique vers 70°, conduisent aux trois mathylcyclohexanols-cis; en milieu neutre à chaud, il obtient les trois cétones correspondantes, avec des traces d'alcools trans. *Skita admet une cétonisation des phénols sous l'influence de la température.*

En mai 1923, M. Vavon et moi (28) avons publié les premiers résultats obtenus dans l'étude du mécanisme de l'hydrogénation catalytique du phénol et des crésols par le noir

de platine. Nous avons montré que, pour les crésols, comme pour le phénol, on pouvait capter avec de bons rendements, les cétones, qui se forment intermédiairement, sous forme de dérivés solides, faciles à isoler et d'où l'on pouvait aisément revenir aux cétones pures.

Dans le travail qui suit, j'exposerai les résultats obtenus sur le mécanisme de l'hydrogénation des mono-phénols, principalement ne ce qui concerne le phénol et les crésols. Ce travail se divise en six chapitres.

Le premier chapitre comporte les méthodes de dosage utilisées pour les phénols et les cétones hydroaromatiques.

Le second chapitre comprend des généralités sur les produits d'hydrogénation des phénols par le noir de platine.

Le troisième chapitre traite du mécanisme de l'hydrogénation du phénol et des crésols.

Le quatrième chapitre est relatif à la captation des cétones au cours de l'hydrogénation des phénols.

Dans le cinquième chapitre, je montre qu'il est aisé de passer des produits de captation des cétones aux cétones elles-mêmes, lorsqu'on a pris le chlorhydrate de semicarbazide comme agent de captation.

Le dernier chapitre enfin est relatif à quelques essais d'hydrogénation du phénol et du méta-crésol en milieu liquide et sous pression par le nickel.

Toutes les hydrogénations ont été effectuées par la méthode au noir de platine, suivant la technique que donne M. Vavon (1), dans sa méthode de préparation des alcools à partir des aldéhydes et des cétones. Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences, sous

(1) Thèse doctorat. Paris, 1913, p. 21.

la bienveillante direction de M. le Professeur Vavon, qui m'a largement inspiré au cours de son exécution. Qu'il me soit permis, avant de commencer l'exposé de mes recherches, de lui exprimer ici ma plus vive reconnaissance et mon entier dévouement.

Je prie également M. le Professeur Guntz, directeur de l'Institut chimique, de bien vouloir accepter mes sincères remerciements pour l'aide matérielle qu'il m'a constamment et inlassablement fournie.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1. Sabatier et Senderens: C. R. 132, p. 210 et 566 (1901).
 2. Van der Laan: Acad. Scienc. Amsterdam, 27 octobre 1903.
 3. Sabatier et Senderens: C. R., t. 137, p. 1025 (14 déc. 1903).
 4. Brunel: C. R., t. 137, p. 1268 (28 décembre 1903).
 5. Sabatier et Mailhe: C. R., t. 140, p. 350 (1905).
 6. Hollemann, Van der Laan: T. Ch. P. B., t. 24, p. 19 (1905).
 7. Sabatier et Mailhe: C. R. 142, p. 553 (1906).
 8. Freundler: Bul. T. 35, p. 541 (1906).
 9. Ipatief: Journ. Soc. phy. Chim. R. T. 38, p. 75, 1906; Bull. 4, p. 846.
 10. Ipatief: Journ. Soc. phy. Chim. R. T. 39, p. 693, 1907; Ber. 40, p. 1281.
 11. Sabatier et Mailhe: C. R. 146, p. 1193 (1908).
 12. Henderson-Boyd: Ch. Soc. 99, p. 2169 (1910).
 13. Henderson-Suthreland: Chem. Soc. 97, p. 203 (1910).
 14. Darzens et Rost: C. R. 152, p. 607 (1911).
 15. Skita et Ritter: Ber. T. 44, p. 668 (1911).
 16. Willstätter et Hatt: Ber. T. 45, p. 1471 (1912).
 17. Brochet: Bul. T. 13, p. 198 (1913).
 18. Ipatief: Ber. T. 46, p. 3589.
 19. Ipatief et Louvogoï: Journ. Soc. Phys. Chemi. R. 46-170; Bul. 18, p. 25 (1915).
 20. Osterberg et Kendahl: Ann. Chem. Soc., t. 42, p. 2616 (1920).
 21. Senderens-Aboulenc: C. R. 273, p. 1365 (1921).
 22. Vavon-Détré: C. R. 172, p. 1231 (1921).
 23. Voorhres et Adams: Ann. Chem. Soc., t. 44, p. 1397 (1922).
 24. Brochet: Bull. T. 31, p. 1270 (1922).
 25. Brochet-Cornubert: Bull. T. 31, p. 1280 (1922).
 26. Armstrong-Tilditch: Pr. Roy. Soc., t. 102, p. 21.
 27. Skita: A. 431, p. 1-29 (3-1923).
 28. Vavon-Berton: Bull. T. 33, p. 523 (5-1923).
-

CHAPITRE PREMIER

DOSAGE DU PHÉNOL ET DES CRÉSOLS de la Cyclohexanone et de ses homologues

Ayant eu fréquemment à doser avant et pendant l'hydrogénation, le phénol et les crésols ainsi que la cyclohexanone et ses homologues, j'exposerai, dans ce premier chapitre, les méthodes de dosage utilisées.

J'étudierai d'abord le dosage des phénols et montrerai que la méthode choisie, rapide et suffisamment précise, est applicable en présence des produits d'hydrogénation des phénols.

DOSAGE DU PHÉNOL ET DES CRÉSOLS

De nombreuses méthodes pour doser le phénol, les crésols et leurs mélanges ont été indiquées. C'est ainsi que l'on peut relever, dans la littérature chimique et, en ce qui concerne les crésols, les méthodes suivantes :

1° *Gravimétriquement*. — Les crésols sont bromés, le méta-crésol est pesé sous forme de composé tétrabromé; l'ortho et le para sont dosés sous forme de dérivé dibromé, ce sont

les méthodes de Ditz et Cédivoda (1), Siegfried et Zimmermann (2), Ditz et Bandach (3). Ces méthodes peu précises pour l'ortho et le para-crésol (les erreurs variant de 2 à 20 %), sont satisfaisantes pour le méta. Celui-ci peut d'ailleurs être dosé très exactement sous forme de dérivé tribromé en opérant dans d'autres conditions, Pence (4).

Enfin, une méthode gravimétrique spéciale permet de doser le méta-crésol en présence d'ortho et de para-crésols, par oxydation à l'acide nitrique du mélange; l'ortho et le para-crésols sont brûlés, le méta-crésol donnant un trinitré que l'on pèse; on peut également utiliser cette méthode pour un mélange des trois crésols et de phénol, lorsque la quantité de ce dernier est inférieure à 10 % [Raschig (5), Russig et Fortmann (6)].

2° *Volumétriquement*. — Par action du brôme (Ref. 1, 2, 3) ou de l'iode en excès sur les crésols et titration en retour de cet excès d'halogène.

Messenger et Vortmann (7) traitent par l'iode en présence de soude, mais leurs résultats ne sont pas satisfaisants; c'est en présence de bicarbonate de soude que les meilleurs résultats sont obtenus par Wilkie (8); tandis que Pence (*loc. cit.*), utilisant l'acétate de soude, obtient, en particulier pour le méta-crésol, des nombres inférieurs à ceux de la théorie.

(1) Ditz-Cedivoda: Zeit. ang. Chem. 1899, XII, 1873.

(2) Siegfried-Zimmermann: Biochem. Zeit. 1910, XXIX, 368.

(3) Ditz et Bandach: Biochem. Zeit. 1911, XXXVII, 272.

(4) Pence: Journ. Ind. Engchem., 1912, IV, 518.

(5) Rarschig: Zeit. ang. Chem., 1900, XIII, 759.

(6) Russig: Zeit. ang. Chem., 1901, XIV, 157.

(7) Messenger: Ber. 1890, XXIII, 2753.

(8) Wilkie: Journ. Soc. Chem. ind. 1911, XXX, p. 398.

Mais la méthode de Wilkie, convenablement modifiée par Redmann, Weith et Brock (1), donne finalement d'intéressants résultats pour le dosage rapide des crésols, du phénol et des mélanges de crésols.

Principe. — Le phénol et le méta-crésol en présence d'iode en excès et en milieu alcalin (bicarbonate de soude) absorbent très rapidement, par agitation, 6 atomes d'iode; dans les mêmes conditions, l'ortho et le para n'en absorbent que 4; on se place ensuite en milieu acide pour titrer l'iode en excès par l'hyposulfite. Le dosage serait très rapide (2): une minute d'agitation sur une machine à secousse suffirait, quant à sa précision, elle serait de l'ordre de 0,2 %, en opérant avec des solutions phénoliques très diluées.

Mode opératoire. — A environ 50 cc d'une solution de bicarbonate de soude (84 gr. par litre) on ajoute de 10 à 40 cc de la solution phénolique à titrer ($C = \frac{M}{100}$), 100 cc d'eau, puis un excès (20 à 40 % d'une solution titrée d'iode $\frac{N}{30}$); on agite sur une machine pendant quelques minutes, on

(1) Redmann, Weith et Brock: Chem. Neue, 1914, CX, p. 168.

(2) L'absorption de l'iode par les phénols semble être fonction non seulement de l'agitation, mais aussi de la température. C'est ainsi que j'ai pu doser ceux-ci très exactement et directement en faisant couler peu à peu dans la solution phénolique à titrer, maintenue à 35°-40°, et en présence de bicarbonate, une solution titrée d'iode. Après chaque addition d'iode on agite un instant, l'iode disparaît peu à peu, on en ajoute à nouveau, etc... l'absorption de l'iode est très rapide au début, elle se ralentit progressivement jusqu'à ce que la quantité théorique soit absorbée. Ce dosage demande par contre environ une heure. Il a été utilisé par Kleiner pour le dosage de l'ortho-crésol. (Thèse de doctorat, Université de Nancy, 1923.)

acidule ensuite le mélange avec précaution, par une solution d'acide sulfurique et finalement on titre l'excès d'iode par une solution d'hyposulfite, en général cinq minutes d'agitation suffisent quand on opère à 15° C. et une minute à 23° C.

Résultats. — Le phénol et les crésols, qui nous servi de point de départ dans ce travail, ont été dosés par cette méthode pour connaître leur état de pureté.

Le phénol titrait 99,4 %, l'ortho-crésol 99,9 %. Le méta-crésol contenait un peu de son isomère para, dont il est facile de déterminer la teneur, après dosage, et par un simple calcul, puisque ce dernier absorbe 4 taomes d'iode, alors que le méta-crésol en prend 6: méta-crésol 94 % (para = 6 %), de même pour le para-crésol: para-crésol = 95 % (méta 5 %).

Application à l'hydrogénation du phénol et des crésols. — J'ai vérifié que l'influence du solvant utilisé, du cyclohexanol et des méthylcyclohexanols, ainsi que des cétones correspondantes, était négligeable sur le dosage du phénol et des crésols.

Par exemple le phénol peut être dosé très exactement en milieu alcoolique, en présence de dix fois son poids de cyclohexanone et de quarante fois son poids de cyclohexanol. L'éther, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique (qui est neutralisé) ne gênent nullement, car les prélèvements que l'on effectue sont ensuite dilués suffisamment.

Pour les crésols, il en est de même; toutefois et seul l'acide acétique perturbe le dosage du méta-crésol, ainsi que Pence l'avait indiqué lorsqu'il effectuait son dosage en présence d'acétate de soude; les erreurs maxima sont de l'ordre de 4 à 5 %.

Enfin, au cours de ces essais, en étudiant l'influence du

para-méthyl cyclohexanol sur le dosage du para-crésol, j'ai observé que cet alcool semblait absorber de l'iode pour son propre compte; résultat assez inattendu; en étudiant de plus près la question, j'ai vu que cet alcool, produit industriel, renfermait encore du para-crésol, de l'ordre de 2 %; d'où il résulte que, par cette méthode, on peut doser rapidement les phénols dans les cyclohexanols industriels.

DOSAGE DES CÉTONES HYDRO-AROMATIQUES

Principe. — Une solution aqueuse ou hydro-alcoolique de cyclohexanone (ou de ses homologues) réagissant sur une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine libère de l'acide chlorhydrique en quantité équivalente à la quantité d'oxime formée.

Cette réaction est quantitative à température ordinaire, en prenant un léger excès de chlorhydrate d'hydroxylamine par rapport à la quantité de cyclohexanone utilisée et, de plus, presque instantanée. Comme le chlorhydrate d'hydroxylamine est neutre à l'héliantine, on peut, par un simple dosage acidimétrique, en présence de ce réactif, connaître la quantité de cyclohexanone contenue dans le produit utilisé ou dans tout mélange de cyclohexanone et de produits ne réagissant pas sur le chlorhydrate d'hydroxylamine.

C'est la méthode que Brochet et Cambier ont donné pour le dosage de l'aldéhyde formique (1), et que Kleiner (2) a généralisé pour les cétones grasses.

La cyclohexanone et les trois méthyl-cyclohexanones ont

(1) Brochet et Cambier: Bul (3), 1895, t. 13, p. 401.

(2) Kleiner: Thèse doctorat, Université de Nancy, 1923.

été préparées soit à partir des semi-carbazones, soit à partir des semi-carbazides (comme nous le verrons), dans un état de pureté suffisant pour juger de la valeur de la méthode et de sa sensibilité.

Mode opératoire. — Il convient de partir d'une solution cétonique renfermant de l'ordre de 1 % de cétone (ce qui permet d'opérer en solution aqueuse), on utilise une solution titrée de soude à 6 gr. par litre, ainsi qu'une solution aqueuse de chlorhydrate ou sulfate d'hydroxylamine à 10 gr. par litre; la concordance entre la solution de soude et celle du sel d'hydroxylamine est établie à la phénolphtaléine.

On prélève de 10 à 20 cc de la solution cétonique, on ajoute 100 cc d'eau et l'on vérifie la non-acidité du mélange à l'hélianthine; puis on verse dans celui-ci un volume de solution du sel d'hydroxylamine, tel qu'il soit en léger excès par rapport à la quantité de cétone prélevée. Il se produit aussitôt une mise en liberté d'acide qui fait virer l'indicateur au rouge, on verse alors la solution de soude jusqu'à neutralité; du volume de soude nécessaire, on en déduit aisément la teneur en cétone dans le produit initial.

a) *Cyclohexanone.* — Soude, 6 gr. 11 par litre; sulfate d'hydroxylamine, environ 10 gr. par litre (25 cc demandent 19 cc 7 de soude); solution aqueuse de cyclohexanone, 1 gr. 5 dans 100 cc d'eau.

Deux essais de 10 cc après addition de 20 cc de solution du sel d'hydroxylamine demandant chacun 9 cc 7 de soude, soit 1 gr. 45 de cyclohexanone dans 100 cc d'eau.

Plusieurs autres essais, effectués avec les volumes croissants de solution cétonique, ou avec beaucoup plus de réactif, n'ont pas permis de dépasser ce nombre. Le dosage est très

rapide (deux minutes) et, si l'on attend plusieurs heures, il n'y a pas libération de nouvelles quantités d'acide.

b) *Méthylcyclohexanones*. — La méta-méthylcyclohexanone dosée par cette méthode, nous a permis d'arriver à 97 % du poids de cétone utilisée; de même la para-méthylcyclohexanone. Les dosages sont effectués en quelques minutes; par contre, pour l'ortho-méthylcyclohexanone, il n'en est plus de même: le voisinage du groupe méthyl ou ortho vis-à-vis de la fonction cétone paralyse l'action de l'hydroxylamine. Après addition de la solution du sel d'hydroxylamine à la solution cétonique, la teinte rose disparaît dès l'introduction des premiers centimètres cubes de soude, pour reparaitre peu après et ainsi de suite. Il faut compter environ un quart d'heure pour le dosage de l'ortho-méthylcyclohexanone. *C'est une illustration de l'empêchement stérique.*

Application à l'hydrogénation des phénols. — Pour doser les cétones qui se forment au cours de l'hydrogénation des phénols, j'ai étudié l'influence des autres corps qui se trouvent en présence des cétones.

Solvant. — La précision du dosage n'est pas effectuée suivant que l'on opère en présence d'alcool (il suffit de diluer) ou d'éther. Les solutions étherées peuvent être dosées facilement, car les prélèvements étant de l'ordre de 5 à 10 cc, la solubilité dans l'eau est de 1 pour 12, il suffit de bien agiter pendant le dosage pour avoir une solution homogène.

Phénols. — L'influence du phénol, par exemple, sur le dosage de la cyclohexanone est négligeable: de l'ordre de 0 cc 1 pour une lecture de 9 cc 7 et pour un poids de phénol représentant treize fois celui de la cétone à doser.

Cyclohexanols. — Le cyclohexanol ne devrait pas réagir, *a priori*, sur les sels d'hydroxylamine; s'il réagit, c'est qu'il contient encore, comme nous l'avons vérifié, de la cyclohexanone, de par sa préparation; cette cyclohexanone peut être dosée par la méthode précédente.

Une solution alcoolique d'un échantillon de cyclohexanol Poulenc, contenant 10 gr. de ce cyclohexanol dans 50 cc d'alcool, demande 3 cc 6 de soude titrée (6 gr. 11 par litre) pour 20 cc de solution et par conséquent il y a environ 14 gr. de cyclohexanone par kg. de cyclohexanol (1).

Le cyclohexanol n'agit pas pour son propre compte, car, quel que soit le temps du dosage, on obtient le même chiffre. Il en résulte que si nous ajoutons 10 cc de solution alcoolique du cyclohexanol précédent à 10 cc d'une solution de cyclohexanone (1 gr. 5 dans 100 cc) qui demandait 9 cc 7 de soude titrée, il doit y avoir additivité et l'on doit trouver 11 cc 5; l'expérience donne 11 cc 55, même après plusieurs heures.

Ici, le rapport du poids de cyclohexanol au poids de la cétone à doser était de l'ordre de 13.

Phénol + cyclohexanol + cyclohexane. — Le mélange de ces trois corps ne gêne pas le dosage de la cyclohexanone; l'on pourra donc suivre aisément la formation de la cyclohexanone au cours de l'hydrogénation catalytique du phénol.

Remarque. — Il en est de même pour le dosage des méthylcyclohexanones, qui n'est pas influencé par les corps les accompagnant au cours de l'hydrogénation des crésols.

(1) Par hydrogénation rapide (au platine, on peut faire tomber au 1/10 de sa valeur primitive la teneur en cétone du cyclohexanol étudié, il ne contient plus alors que 0,1 % de cétone, ce qui est d'ailleurs à la limite de la sensibilité de la méthode.

CHAPITRE II

HYDROGÉNATION DU PHÉNOL ET DES CRÉSOLS PAR LE NOIR DE PLATINE

GÉNÉRALITÉS

MM. Vavon et Détrie (1) ont montré que le phénol ordinaire donnait, par hydrogénation, un mélange d'environ 1/3 de carbure (cyclohexane) et de 2/3 d'alcool (cyclohexanol), cela dans différentes conditions expérimentales (solvant, températures, qualité du catalyseur). La vitesse d'hydrogénation globale est très grande (100 litres d'hydrogène par heure peuvent être fixés sur 300 gr. de phénol en milieu acétique, avec 15 gr. de noir de platine).

Les trois crésols s'hydrogènent de même très facilement au noir de platine, en donnant, comme produit principal d'hydrogénation, les trois méthyl-cyclohexanols correspondants. Le rendement en alcool semble peu influencé par les divers facteurs étudiés : solvant, température, qualité (2) ou quan-

(1) Vavon et Détrie : C. R. 1921, t. 172, p. 1231.

(2) J'entends par qualité du platine l'activité plus ou moins grande d'un échantillon de platine préparé dans les conditions normales. On

tité de catalyseur, d'autre part il varie peu, comme nous le verrons, d'un crésol à l'autre. On obtient ainsi (1) :

L'ortho méthylcyclohexanol.	—	Eb. 163°-164° (N. C.)
Le méta	—	Eb. vers 170° (N. C.)
Le para	—	Eb. vers 170° (N. C.)

Solvants. — La vitesse globale d'hydrogénation de chaque crésol est variable suivant les solvants utilisés. Avec des fractions égales d'un même échantillon de platine, un même poids de chaque crésol et 100 cc de solvant, on peut classer approximativement les solvants dans l'ordre suivant :

Solvants	Vitesse
—	—
Alcool	1
Acétate d'éthyle	4
Ether	6
Acide acétique	8

Ce classement pour les crésols est à peu près identique à celui donné par M. Détrie (2) pour le phénol.

Vitesses globales comparées. — Les trois crésols comparés par *mesure directe* au phénol se classent dans l'ordre suivant

sait en effet que deux échantillons préparés identiquement, à partir d'un même échantillon métallique, peuvent présenter des différences notables d'activité vis-à-vis d'un corps type hydrogénable; ou qu'un même échantillon de noir de platine perd progressivement ses qualités quand on le fait servir dans un grand nombre d'opérations successives.

(1) D'après de récents travaux de Skita, les méthyl-cyclohexanols obtenus seraient un mélange d'isomères cis et trans.

(2) Détrie: Thèse de doctorat, Université de Nancy, 1921.

(les expériences ont été faites avec 0,046 mol. de corps dans 50 cc d'acide acétique et 1 gr. de platine) :

	Vitesse
	—
Ortho crésol.....	1
Méta —	2
Para —	3
Phénol	6

Toutefois, les vitesses globales d'hydrogénation des trois crésols tendent à se rapprocher de celle du phénol lorsqu'on utilise un grand poids de catalyseur ou, ce qui revient au même, un catalyseur très actif, ainsi qu'il est démontré par les nombres ci-dessous obtenus dans des conditions identiques aux précédentes, mais en utilisant un catalyseur plus actif :

	Vitesse
	—
Ortho crésol.....	1
Méta —	2
Para —	3
Phénol	3

Mais, et comme nous le verrons par la suite, il convient de n'attacher qu'une importance relative à ces chiffres. Il existe en effet une méthode plus correcte de comparaison des vitesses d'hydrogénation des trois crésols à celle du phénol ; en prenant un corps type de comparaison (1) et voyant comme s'effectue le partage de l'hydrogène, après fixation d'une quantité limitée, entre chacun des phénols et le corps type, dans des conditions comparables.

(1) Husson : Thèse de doctorat, Université de Nancy, 1923.

FORMATION DE CARBURE

Le phénol, nous l'avons vu, donne par hydrogénation, outre le cyclohexanol, du carbure: le cyclohexane (Eb. 80°). Les trois crésols donnent également, à côté des alcools hydro-aromatiques, une certaine quantité de carbure: le méthylcyclohexane (Eb. 100° sous 750 m/m) et cela quel que soit le solvant utilisé.

Afin de déterminer la proportion de carbure formé au cours de l'hydrogénation des crésols, nous avons choisi l'éther comme solvant. Il est en effet très facile de séparer l'éther du méthylcyclohexane par distillation; on obtient une coupure très nette entre le solvant et le carbure, une petite colonne Vigreux suffit.

J'ai soumis à l'hydrogénation, à température ordinaire, 100 grammes de chaque crésol (et 100 gr. de phénol à titre de comparaison) dans 100 gr. d'éther anhydre avec 10 gr. de Pt comme catalyseur.

Après chaque opération, le catalyseur était régénéré (comme il sera indiqué par la suite) et servait à la suivante. J'ai vérifié finalement qu'il avait conservé la même activité du début à la fin de cette série d'expériences.

L'hydrogénation est rapide et la vitesse d'hydrogénation, qui tend à croître par suite de l'élévation de température (due aux chaleurs de réaction) se trouve automatiquement limitée; la tension de vapeur de l'éther, croissant très rapidement avec la température auto-régularise, la diffusion de l'hydrogène vers le corps soumis à l'hydrogénation, et un équilibre s'établit par suite peu à peu.

Les résultats obtenus: rendement en alcool et carbure,

vitesse globale d'hydrogénation, sont consignés dans le tableau suivant :

		Carbure	Alcool	Vitesse moyenne de fixation du litre d'hydrogène
100 gr	Ortho crésol....	19 gr.	68	6'
	Méta —	28 gr.	57	4'
	Para —	32 gr.	53	3'
	Phénol	30 gr.	55	3'

L'on voit ainsi que le phénol, le méta et le para crésol donnent sensiblement le même rendement en alcool, il est légèrement supérieur pour l'ortho crésol.

Généralisation de la formation de carbures par hydrogénation des phénols. — Le parapropylphénol donne, par hydrogénation dans l'éther, environ 30 % de carbure: le propylcyclohexane.

Il y a désaccord dans la littérature sur le point d'ébullition de ce carbure; Kursannof (1) indique 155°-156° sous 730 m/m; Bamberger et Lungfeld (2) 146°-148° sous 720 m/m; Ipatief (3) 160 sous 760; enfin Tschitschibabin (4) 140°-120°, soit 20 degrés d'écart entre les nombres exprêmes; Sabatier et Senderens (5) donnent 153°-154°. J'ai trouvé comme point d'ébullition du propylcyclohexane 154° sous 740 m/m.

Densité: $d_4^0 = 0,811$ (Sabatier et Senderens donnent $d_4^0 = 0,8091$).

Différents autres phénols ont été hydrogénés et, chaque fois, nous avons pu constater la formation appréciable de

(1) Kursanof: Ber., 34, 1035.

(2) Bamberger et Lungfeld: B. 23, 1158.

(3) Ipatief: Ber. 46, 3589.

(4) Tschitschibabin: Ber. 27, 310.

(5) Sabatier et Senderens: C. R. 132, 566, 1254.

carbure, en particulier pour l'ortho allyl-ortho-crésol, le thymol, le carvacrol.

Le thymol par exemple, s'hydrogène plus difficilement que les crésols, le groupements isopropyl en ortho protégeant la fonction phénol contre l'arrivée de l'hydrogène mieux que ne le fait le groupe méthyle dans le cas de l'ortho crésol.

Avec 8 gr. de platine, nous avons fixé 12 l. 5 d'hydrogène sur 20 gr. de thymol (en milieu acétique) en 90 minutes, outre l'alcool obtenu (R^t 68 %) et qui est vraisemblablement un mélange des stéréo-isomères de Brunel (*loc. cit.*), on obtient 18 % d'un carbure, le menthane (Eb. : 168-169° $n_D = 1,4428$).

Il semble donc, du moins pour les *monophénols*, que leur hydrogénation par le platine doit conduire à un mélange d'alcool et de carbure (1). La proportion de ce dernier tendant à diminuer dans le mélange lorsque la fonction phénol est protégée par des radicaux voisins; enfin la vitesse globale d'hydrogénation diminue lorsque la complexité de la molécule phénolique s'accroît.

Remarque. — Il est possible que des impuretés du catalyseur jouent un rôle sur la formation en quantité plus ou moins grande du carbure, comme c'est le cas pour les cétones (Faillebin) (2). Nous n'avons pas étudié spécialement cette question. Le platine employé provenait d'un platine commercial

(1) M. Swartz (Bull. Soc. Chim. Belge, t. 32, p. 367) a hydrogéné récemment et par Pt, le méta trifluoro crésol. Le groupe CF_3 n'est pas touché et il obtient un mélange de carbure fluoré et de trifluorométhyl-cyclohexanol. La proportion de ces deux corps varie avec la température et, plus celle-ci est élevée, plus il se forme de trifluorométhyl-cyclohexane.

(2) Faillebin : C. R. 1922, t. 175, p. 1077.

transformé en mousse, lavée aux acides chlorhydrique et nitrique avant son attaque et transformation en noir.

D'où provient la formation du carbure. — L'hydrogénation des phénols par la méthode au noir de platine, seul, donne lieu à la formation de carbures en quantités notables.

Lorsque l'on hydrogène des quantités importantes de cyclohexanone, par exemple, on obtien, après avoir chassé le solvant (éther, acide acétique), un peu de carbure correspondant et l'alcool hydro-aromatique. Il faut opérer sur suffisamment de cétone, la proportion de carbure dans le mélange n'étant pas très élevée en général et, dans le cas de la cyclohexanone, assez difficile à isoler du solvant, sans pertes par entraînement à la rectification.

50 gr. de cyclohexanone hydrogénés dans l'éther avec 8 gr. de Pt ont fixé 16 litres d'hydrogène ; au début l'hydrogénation est assez rapide (le litre en 5'), puis elle se ralentit ; on devait fixer théoriquement $1/2$ molécule d'hydrogène (la molécule est comptée à 24 litres), soit 12 litres. J'ai donc fixé 33 % d'hydrogène en plus, correspondant à la formation du carbure. On peut isoler effectivement, du produit hydrogéné, le cyclohexane (Eb. = 80°), environ 5 gr. à côté de 35 gr. de cyclohexanol.

D'autre part, avec différents échantillons de platine qui m'ont servi à l'hydrogénation des phénols, en particulier avec un platine contenant 5 % de fer, j'ai trouvé des résultats analogues.

Il est donc vraisemblable d'admettre que le carbure que l'on trouve comme produit final d'hydrogénation avec l'alcool hydro-aromatique, provient, au moins en partie, de l'hydrogénation de la cétone, qui s'est formée intermédiairement, comme je le montrerai ultérieurement.

COMPARAISON DES PHÉNOLS ET DES CYCLOHÉXANONES
AU POINT DE VUE DE LEUR FACILITÉ D'HYDROGÉNATION

Avec les méthodes de dosages précédentes, il était intéressant de déterminer, avant d'étudier le mécanisme de l'hydrogénation des phénols :

1° Comment disparaissent le phénol et les crésols en fonction de l'hydrogène absorbé.

2° De comparer le phénol et les trois crésols à un corps type; de même les trois méthyl-cyclohexanones et la cyclohexanone à un corps type.

Les résultats obtenus devant nous servir par la suite dans les conclusions de ce travail.

La courbe d'hydrogénation du phénol en fonction de l'hydrogène absorbé, est sensiblement une droite; le phénol fixe 3,3 molécules d'hydrogène, ces résultats sont confirmés par les travaux de Lévy (1); de même pour les trois crésols, en accord avec les résultats obtenus par Kleiner (*loc. cit.*) en ce qui concerne l'ortho-crésol.

Comparaison du phénol et des trois crésols. — Ainsi que nous l'avons dit dans la première partie de ce chapitre, la comparaison directe ne peut convenir pour des raisons faciles à saisir et bien connues. Il faut prendre la méthode différentielle de MM. Vavon, Husson, consistant à hydrogéner chacun des phénols avec un même corps type et à déterminer le coefficient de partage de l'hydrogène entre les divers phénols et le corps type, lorsqu'on opère dans des conditions comparables, et après avoir fixé une quantité déterminée d'hydro-

(1) Lévy: Thèse doctorat, Université de Nancy, 1923.

gène (en général la moitié de l'hydrogène théorique): on peut ainsi classer les phénols entre eux.

J'ai choisi comme corps type de comparaison le benzène, qui donne par hydrogénation du cyclohexane, en fixant 3 mol. d'hydrogène.

$\frac{1}{200}$ de molécules de benzène et de chacun des phénols étaient hydrogénés dans 40 cc d'alcool avec, dans chaque essai, 1 gr. 5 de platine, provenant d'un même échantillon; chaque hydrogénation était arrêtée après avoir fixé 370 cc d'hydrogène (correspondant approximativement à la moitié de l'hydrogène total nécessaire). Les phénols restants étaient dosés ensuite, voici les résultats obtenus :

	Durée de l'hydrogénation (370 cc.)	o/o de Phénol hydrogéné
Benzène + phénol.....	21 minutes	46
— + para crésol....	28 —	28
— + méta crésol....	28 —	26
— + ortho crésol...	38 —	23

Si l'on utilise 1 gr. du même catalyseur au lieu de 1 gr. 5, on trouve le même classement, mais non les mêmes nombres : phénol hydrogéné, 42,5 % ; O. crésol, 11 %.

Ce qui confirme les résultats trouvés précédemment, par la méthode directe d'hydrogénation comparée, à savoir que les différences dans les facilités d'hydrogénation du phénol et des crésols sont atténuées quand on augmente la dose du catalyseur.

Il est à remarquer que l'O. crésol s'hydrogène presque aussi facilement que ses deux isomères, l'empêchement stérique apporté par le radical CH^3 est donc très faible.

Hydrogénation comparée des cyclohexanones. — $\frac{1}{200}$ de molécule de benzène et $\frac{3}{200}$ de molécule de chaque cétone ont été hydrogénés en milieu alcoolique, avec 1 gr. de platine provenant d'un même échantillon; après avoir fixé la moitié de l'hydrogène théorique (360 cc) la cétone non hydrogénée était dosée. Voici les résultats obtenus dans des conditions comparables :

	Cétone o/o hydrogénée
Cyclohexanone	57
Ortho méthylcyclohexanone	60
Méta —	56
Para —	56
(Menthone	15)

L'on voit que les quatre cétones s'hydrogènent identiquement.

L'empêchement stérique donné par le groupement CH^3 n'existe pas pour l'ortho-méthylcyclohexanone en ce qui concerne l'hydrogénation, contrairement à ce qui se passe dans l'action de NH^2OH .

A titre de comparaison, nous avons donné le pourcentage de menthone hydrogénée dans les mêmes conditions: pour la menthone (isopropyl 4, méthyl 1, cyclohexanone 3) l'empêchement stérique est appréciable en ce qui concerne son hydrogénation et aussi la formation d'oxime, car son dosage est très long (pour être certain qu'il est terminé, il convient d'attendre trois jours).

CHAPITRE II

MÉCANISME de l'Hydrogénation des Phénols par le noir de platine

FORMATION INTERMÉDIAIRE DE CÉTONES AU COURS DE L'HYDROGÉNATION DES PHÉNOLS

Contrairement aux liaisons éthyléniques de série grasse, qui s'hydrogènent facilement, les liaisons éthyléniques benzéniques s'hydrogènent lentement et, dans bien des cas, il convient d'opérer sous pression.

MM. Vavon et Détrie ont montré que le phénol donnait intermédiairement de la cyclohexanone et, pour la plus grande partie, passait par ce stade avant de donner le cyclohexanol. Ils ont pu doser cette cétone (1) dans l'hydrogénation du phénol en milieu alcoolique et acétique et montrer qu'elle passait par un maximum (35 % du phénol dans l'acide acétique, 12 % dans l'alcool). Ces maxima variant avec la quantité et la qualité du platine.

J'ai cherché si dans le cas des *crésols* il en est de même; effectivement, *il se forme de la méthylcyclohexanone*, qui dis-

(1) Par condensation avec le pipéronal, sous la forme de dipipéronylidène-cyclohexanone.

paraît en fin d'hydrogénation; en effet, par exemple, en arrêtant l'hydrogénation du para crésol après avoir fixé une quantité limitée d'hydrogène, par exemple 30 %, il est très facile de déceler cette cétone par sa combinaison bisulfite, après avoir chassé le solvant utilisé. Il en est de même pour le para-propyl-phénol.

Si bien qu'en effectuant des prélèvements au cours de l'hydrogénation des crésols et par la méthode de dosage des cétones précédemment indiquée, on pourra connaître la quantité de cétone existant à côté des phénols, pour des volumes déterminés d'hydrogène fixé, vu la facilité avec laquelle on peut effectuer des prélèvements en cours d'hydrogénation.

D'autre part, la méthode de dosage des cétones hydro-aromatiques étant suffisamment sensible, il suffit d'opérer sur de petites quantités de phénol que l'on soumet à l'hydrogénation.

J'ai ainsi étudié la formation intermédiaire de cyclohexanone et de méthyl-cyclohexanones par hydrogénation du phénol et des crésols en fonction de quelques facteurs importants : nature du solvant, dilution et « degrés de formation » du catalyseur.

NATURE DU SOLVANT

1° *Phénol*. — MM. Vavon et Détrie ayant étudié la formation de cyclohexanone dans l'hydrogénation du phénol en solution acétique et alcoolique, j'ai tout d'abord retrouvé leurs résultats en ce qui concerne le milieu alcoolique, puis étudié la formation de cyclohexanone, quand on prend l'éther comme solvant.

Alcool. — 10 gr. de phénol dissous dans 50 cc d'alcool

à 95° sont soumis à l'hydrogénation en présence de 10 gr. de platine usagé et quelque peu fatigué. Des prélèvements de 5 cc sont effectués tous les 1.500 cc d'hydrogène absorbés (en faisant après chaque prélèvement les corrections dues aux précédents prélèvements); à chacun de ceux-ci on ajoute 100 cc d'eau, on neutralise la très légère acidité du mélange, s'il y a lieu, et l'on ajoute un volume déterminé de solution du sel d'hydroxylamine; le dosage est effectué comme indiqué. Tous les essais sont comparatifs. Comme à une molécule de soude correspond une molécule de cyclohexanone, il est aisé de connaître la quantité de cétone dosée et de ramener celle-ci à 100 gr. de phénol. Voici les résultats obtenus :

PRÉLÈVEMENT DE 5 CC

Hydrogène	Nombre de cc. de soude 6 gr. 03 o/o	Cyclohexanone	Cyclohexanone o/o
0	0	0	0
1.500 cc	6,7	0 gr. 094	9,4
3.000 cc	9,6	0 gr. 134	13,4 (maximum)
4.500 cc	8,7	0 gr. 122	12,2
6.000 cc	8,4	0 gr. 117	11,7
7.500 cc	6,5	0 gr. 091	9,1
8.700 cc	0,4	0 gr. 005	0,5

La quantité de cyclohexanone formée croît donc très rapidement dès le début de l'hydrogénation, passe par un maximum (13,5 %) et disparaît assez lentement en fin d'hydrogénation. MM. Détrie et Vavon avaient trouvé, dans des conditions différentes de concentration (C = 40 %) un maximum de cyclohexanone du même ordre (12 %).

Ether. — 6 gr. 26 (1/15 de molécule) de phénol ont été hydrogénés, dans 100 cc d'éther avec 5 gr. de Pt neuf, en effectuant des prélèvements de 10 cc tous les 750 cc d'hydrogène absorbé.

Hydrogène	Cétone o/o
0	0
750	9,7
1.500	14,6
2.250	18,3
3.000	20,2
3.750	20,8 (maximum)
5.200	2,2
5.240	0

Le maximum de cyclohexanone est plus élevé dans l'éther (21 %) que dans l'alcool (13 %); comme dans l'acide acétique il est, nous l'avons vu, de 35 %; il semble y avoir un certain rapport entre les vitesses globales d'hydrogénation du phénol dans ces trois solvants et la quantité de cyclohexanone formé au sein de ces solvants.

2° *Crésols.* — Voici tout d'abord un exemple de la quantité de cétone qui peut se former au cours de l'hydrogénation du métacrésol dans l'éther.

Ether. — 7 gr. 2 de méta-crésol (1/15 de molécule) dans 100 cc d'éther hydrogénés avec 5 gr. de platine neuf (même échantillon que dans l'expérience précédente) nous ont donné les résultats suivants :

Hydrogène	Méta-méthylcyclo- hexanone o/o
0	0
750	6,6
1.500	7,8
2.250	9 (maximum)
3.000	8,5
3.750	7,6
4.500	5,7
5.240	0

Ici encore nous voyons la méta-méthylcyclohexanone croître très rapidement au début de l'hydrogénation, passer pour un maximum et disparaître lentement du mélange. Le méta-crésol donne, dans ces conditions, et qui sont comparables à l'expérience précédente sur le phénol, un maximum de cétone moindre que le phénol.

Acide acétique. — Lorsque l'on opère dans l'acide acétique comme solvant, on trouve pour les crésols des maxima de cétone plus élevés. Il y a là parfaite analogie avec les résultats obtenus pour le phénol qui, dans l'acide acétique, donne un maximum de cyclohexanone plus élevé que dans les autres solvants, et pouvant atteindre 35 % du phénol.

La méthode de dosage précédemment décrite ne peut s'appliquer en présence d'acétate de soude, le virage n'étant pas net; mais on peut toutefois se faire une idée de la quantité de cétone intermédiaire formée par hydrogénation des crésols.

Sur chaque prélèvement, on neutralise l'acide acétique par la soude, en présence d'éther; la cétone reste dans l'éther; on décante, puis on lave une fois à l'eau pure, on décante à nouveau; la solution éthérée de cétone est alors dosée comme nous l'avons vu.

Cette technique, moins précise, nécessitant des prélèvements plus importants, je me suis contenté d'une seule détermination, car la courbe de cétone en fonction de l'hydrogène absorbé étant très aplatie, si l'on fait un prélèvement après avoir fixé le tiers ou la moitié de l'hydrogène théorique, on trouve une quantité de cétone très peu différente de celle correspondant au maximum à ce moment.

Exemple: 11 gr. de chaque crésol ont été hydrogénés dans 25 cc d'acide acétique avec 6 gr. de platine usagé. Le même échantillon a servi dans les trois expériences, après régénération, les hydrogénations ayant été effectuées dans l'ordre méta, ortho et para crésol.

Après avoir fixé trois litres d'hydrogène, on effectuait deux prélèvements, chacun de 20 cc, sur lesquels on dosait la cétone.

Il fut trouvé ainsi :

Pour l'ortho crésol : 16,5 % d'ortho méthyl-cyclohexanone.

Pour le méta crésol : 17,5 % de méta méthyl-cyclohexanone.

Pour le para crésol : 15 % de para méthyl-cyclohexanone.

Les nombres précédents sont comparatifs et, d'après la technique adoptée, certains à une unité près. Ils montrent bien que l'*acide acétique* est encore le solvant pour lequel les crésols donnent les maxima les plus élevés en cétone.

INFLUENCE DE LA DILUTION

Nous avons hydrogéné partiellement 1/15 de molécule de phénol et de chacun des crésols dans 100 cc d'éther avec 5 gr. de platine provenant, pour chaque essai, d'un même échantillon; puis après ces quatre hydrogénations effectuées dans l'ordre : phénol, crésol méta et para crésol, nous avons hydro-

géné du phénol dans les mêmes conditions avec 5 gr. de platine provenant toujours du même échantillon, cela afin de voir si le maximum de cyclohexanone trouvé dans le dernier essai était du même ordre que celui trouvé pour le premier essai, auquel cas les essais étaient bien comparables, le platine étant « formé ». (Il sera expliqué plus loin ce que l'on doit entendre par platine formé.)

Voici les chiffres fournis par l'expérience, après dosages effectués sur des prélèvements, comme il l'a été indiqué précédemment :

Cétone %

Hydrog.	I Phénol	II O. Crésol	III M. Crésol
750 cc.	3,7	I (max.)	1,2
1.500 cc.	6,1	0,9	1,3 (max.)
3.250 cc.	6,5 (max.)	0,6	0,9
Vitesse moyenne pour			
250 cc.	3'	7'	5'

Hydrog.	IV Para Crésol	V Phénol
1.500 cc.	I	3,6
3.250 cc.	0,8	7,5 (max.)
Vitesse moyenne pour 250 cc.		
	5'	3'

Nous voyons ainsi que du premier au cinquième essai (ce dernier effectué 24 heures plus tard), le platine n'a que très légèrement varié comme activité, et les chiffres précédents, étant donné les légères différences entre les essais extrêmes, sont comparables.

Il en résulte qu'aux faibles concentrations on trouve des maxima cétoniques bien inférieurs à ceux obtenus aux concentrations plus fortes, lorsqu'on emploie un catalyseur formé.

DEGRÉS DE FORMATION DU CATALYSEUR

La quantité de cétone formée au cours de l'hydrogénation des phénols dépend du solvant et de la dilution, comme nous n'avons vu. D'autres facteurs interviennent également, en particulier la quantité de platine, mais surtout le « degré de formation » du platine. Je m'étendra assez longuement sur ce dernier facteur. Il convient tout d'abord de le mettre en évidence.

Voici des expériences effectuées sur 6 gr. 26 de phénol hydrogénés dans 100^{cc} d'éther : 1° avec 5 gr. de platine on trouve dans une première expérience un maximum de cyclohexanone = 21 % par rapport au phénol ; 2° une expérience identique faite le lendemain avec 5 gr. de catalyseur provenant du même échantillon donne cette fois 15 % de cyclohexanone ; 3° enfin, une troisième expérience faite avec les 5 gr. de l'expérience 2, *après régénération* (1) (le catalyseur après

(1) Il est admis que l'oxygène est nécessaire au platine, pour que celui-ci possède quelque activité comme catalyseur d'hydrogénation (Willstätter, Ber. 54, p. 138; Husson, thèse doctorat, Nancy, 1923). Lorsqu'on régénère un catalyseur, après lavage à l'éther, on l'abandonne en général une nuit à l'air. Il absorbe alors de l'oxygène de l'air et son activité première renaît peu à peu. Ce qui explique que, par ce procédé de régénération du platine indiqué par M. Vavon (thèse doctorat, Paris, 1913, p. 22), l'on puisse conserver un catalyseur plusieurs années. A la longue, celui-ci perd quelque peu de son activité première par suite de nombreux travaux d'hydrogénation qui lui ont été demandés et des « poisons » qu'il a adsorbé. Néan-

lavage à l'éther est abandonné pendant 15 heures à l'air) a conduit, toujours dans les mêmes conditions expérimentales, à un maximum de 7 %.

Les vitesses globales d'hydrogénation sont restées sensiblement les mêmes dans les trois cas.

On trouve donc un maximum de cyclohexanone qui passe de 21 à 7 %, soit trois fois moindre dans la dernière expérience que dans la première.

Il faut admettre par suite que le catalyseur s'est modifié du fait qu'il n'était pas complètement « formé » au moment des essais.

En effet, l'échantillon de platine utilisé était pour ainsi dire neuf, n'ayant effectué qu'une seule hydrogénation au préalable.

Et il en résulte que si l'on veut comparer les crésols au phénol au point de vue de la formation intermédiaire de cétone, il est nécessaire d'utiliser pour chaque essai un platine provenant d'un même échantillon et que celui-ci soit « formé ». C'est ce qui a été fait dans les précédentes expériences (influence de la dilution); l'on peut admettre alors comme critérium, pour qu'un échantillon de platine soit « formé », qu'il satisfasse aux conditions suivantes: tout phénol hydrogéné par un même poids de catalyseur, provenant d'un échantillon donné, doit conduire à un maximum de cétone intermédiaire constant, quand on opère dans des conditions comparables et cela quel que soit le temps écoulé entre deux comparaisons. L'expérience prouve que trois ou quatre opérations successives suffisent en général à former un échantillon de platine.

moins il peut effectuer encore des hydrogénations reconnues faciles: doubles liaisons éthyléniques, dérivés nitrés...

On peut résumer les expériences précédentes dans ce qui suit.

Platine formé

a) Le phénol donne toujours un maximum de cétone intermédiaire plus élevé que les crésols.

b) Aux faibles concentrations, les trois crésols donnent des maxima de cétone très petits et du même ordre (1 %).

c) Aux grandes concentrations et en particulier dans l'acide acétique, les crésols donnent des maxima cétoniques plus élevée, à peu près identiques (16 %).

Platine neuf

d) Il semble que les maxima cétoniques donnés par le phénol et les crésols sont d'autant plus élevés, pour un platine non formé, que celui-ci est plus neuf.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS
MÉCANISME DE L'HYDROGÉNATION DES PHÉNOLS

Le fait saillant résultant de l'étude précédente est cette formation de *quantités notables* de cétones hexahydroaromatiques au cours de l'hydrogénation par le noir de platine, du phénol et des crésols. Doit-on voir là une réaction tout à fait secondaire ou au contraire la réaction primordiale?

Ce qui précède ne permet pas de dire que la formation intermédiaire de cétone est la réaction principale. Mais je prouverai, dans le chapitre suivant, que les phénols passent effectivement par le terme cétonique correspondant pour donner finalement les alcools hydroaromatiques. Et tout d'abord

ici, en indiquant une nouvelle expérience, il me sera facile de démontrer, *en ce qui concerne les solutions concentrées*, que, pour les crésols comme pour le phénol, ainsi qu'il le fut montré par MM. Vavon et Détrie (*loc. cit.*), la majeure partie de ceux-ci passent par le terme méthylcyclohexanone avant de donner le méthylcyclohexanol, produit final principal de leur hydrogénation.

Des quantités sensiblement équimoléculaires d'ortho crésol (8 gr. 46) et d'ortho méthyl cyclohexanone (9 gr. 4) sont hydrogénés dans 40 cc d'alcool à 95°; des prélèvements de 5 cc sont effectués après chaque 1.750 cc d'hydrogène fixé. Sur chacun on dose d'une part l'ortho crésol restant et d'autre part la cétone non hydrogénée, on trouve ainsi les nombres suivants, indiquant les pourcentages de phénol et de cétone ayant disparu en fonction des quantités d'hydrogène fixées.

Hydrogène	Vitesse par litre	O. Crésol hydrogéné	O. Méthyl Cyclohexanone
1.750 cc.	12'	15	46
3.500 cc.	15'	31	82
5.250 cc.	21'	51	95,5
7.000 cc.	28'	75	97
8.365 cc.	36'	100	100

L'ortho méthylcyclohexanone s'hydrogène donc beaucoup plus vite que l'ortho crésol en solution concentrée. Il semble de plus que ce soit l'inverse en solution diluée.

On peut dès lors commodément interpréter l'existence d'un maximum cétonique par hydrogénation du phénol ou d'un crésol, et en ce qui concerne les solutions concentrées.

Au début de l'hydrogénation, le phénol donne un peu de cétone (soit que la forme cétonique préexiste en petite quan-

tité dans le phénol, soit qu'elle apparaisse après fixation de une ou de deux molécules d'hydrogène).

Si C_1 , C_2 sont les concentrations à un instant donné en phénol et en cétone; k_1 et k_2 deux facteurs de partage de l'hydrogène, on peut admettre que le phénol et la cétone s'hydrogènent avec des vitesses de la forme la plus simple.

$$V_1 = k_1 C_1$$

$$V_2 = k_2 C_2$$

Or, $k_1 C_1$ représente également la quantité de cétone fournie à chaque instant par le phénol; $k_2 C_2$ étant la quantité de cétone qui disparaît à chaque instant et le maximum a lieu lorsque $k_1 C_1 = k_2 C_2$, or nous avons vu que k_1 est $< k_2$ en solution concentrée, donc C_2 est nécessairement inférieur à C_1 .

Ainsi, bien que la réaction principale se fasse selon le schéma: phénol $\rightarrow$ cyclohexanone $\rightarrow$ cyclohexanol, le maximum de cétone reste néanmoins petit (inférieur à la quantité de phénol existant à cet instant dans le liquide $k_1 < k_2$).

RÔLE DE L'ASSOCIATION MOLÉCULAIRE PHÉNOL + CYCLOHEXANONE

Il est étonnant que la molécule de cyclohexanone formée, qui se trouve sur le platine et en présence d'hydrogène, quitte le catalyseur et diffuse dans la masse du solvant. Peut-être peut-on trouver une explication de ce fait dans l'existence d'une association moléculaire entre le cyclohexanone et le phénol.

Il est connu (1) que le phénol et la cyclohexanone donnent

(1) Schmidlin et Lang: Ber. 43, p. 2819.

une association moléculaire, molécule à molécule, cela résulte des mesures du point de congélation de mélanges phénol-cyclohexanone.

J'ai d'ailleurs pu déceler l'existence de cette association moléculaire par l'élévation de température notable obtenue lorsqu'on mélange poids égaux de phénol fondu et de cyclohexanone (pris à la même température) et j'ai déterminé approximativement la chaleur d'association d'une molécule de phénol à une molécule de cyclohexanone de la façon suivante :

Dans un cryoscope, entouré d'eau maintenue vers 50°, on introduit 11 gr. de phénol qui fond, puis, sur le phénol fondu, une ampoule en verre contenant 11 gr. 24 de cyclohexanone. Lorsque l'équilibre de température est établi, on brise l'ampoule et on mélange rapidement la cyclohexanone au phénol, on note l'élévation de température, *qui est instantanée*. Dans cette expérience, la température a été portée de 47°5 à 62°, soit une élévation de 14°5; l'équivalent en eau du système étant 13,85, la chaleur dégagée est de 202 calories; par suite, la chaleur de la combinaison moléculaire $\text{C}^{\text{H}}\text{O}^{\text{H}} + \text{C}^{\text{H}}\text{O}$ dégage environ 1,75 Calories à la température moyenne de 55° (en admettant comme chaleurs spécifiques du phénol et de la cyclohexanone, le même nombre: 0,5).

D'autre part, j'ai vérifié qu'en solution concentrée cette association moléculaire subsistait, que l'on prenne l'alcool ou l'acide acétique comme solvants. Voici un tableau indiquant l'élévation de température observée en mélangeant 10,5 et 2 gr.5 de phénol et de cyclohexanone dissous chacun dans 10 gr. d'acide acétique pur.

Acide acétique	Phénol	Cyclohexanone	T. init ^{le}	Maximum	Différence
20 gr.	10 gr.	10 gr.	16°9	21	4°1
20 gr.	5 gr.	5 gr.	16°9	18,9	2°
20 gr.	2 gr. 5	2 gr. 5	18°5	19,3	0°8

La chaleur de dilution de 10 gr. de phénol ou de 10 gr. de cyclohexanone dissous dans 10 gr. d'acide acétique par 10 gr. d'acide acétique est négligeable, puisque l'on obtient une élévation de température de 0°15.

Il résulte des nombres précédents que, si l'on admet une association moléculaire complète pour la première expérience, une dilution double ou triple amène une dissociation partielle pour l'association moléculaire qui n'existe plus alors qu'au 3/4 et à la moitié environ.

L'on comprend donc comment la cyclohexanone, dans le cas de l'hydrogénation du phénol, peut quitter la surface du platine « capté » en quelque sorte par le phénol pour donner une association moléculaire, qui reviendra ultérieurement du sein du mélange au catalyseur pour s'hydrogéner.

Enfin, comme la dilution semble favoriser la destruction de l'association moléculaire, on ne doit plus retrouver aux grandes dilutions les résultats obtenus avec les solutions concentrées; en particulier MM. Vavon et Détrie ont montré qu'aux grandes concentrations la cyclohexanone s'hydrogénait plus rapidement que le phénol. En est-il de même aux solutions diluées?

Différents essais ont confirmé ce dernier fait qu'en *solution diluée*, les méthylcyclohexanones ou la cyclohexanone s'hydrogènent moins rapidement que les crésols ou le phénol; en solution concentrée c'est le contraire. Cela, quel que soit les solvants (éther, alcool, acide acétique) et que le platine utilisé

renferme des traces d'impuretés ou des doses notables de celles-ci : par exemple le platine-fer (renfermant 5 % de fer).

Exemples :

a) 4 gr. de phénol, 4 gr. de cyclohexanone dans 20 cc d'alcool sont hydrogénés, si l'on arrête l'hydrogénation après avoir fixé un litre d'hydrogène et si l'on dose la cétone et le phénol non altéré, on trouve par différence :

Phénol hydrogéné : 17 % ; cétone hydrogénée : 50 %.

b) En milieu diulé, par contre, le phénol, même en présence d'un excès de cyclohexanone, s'hydrogène le premier 0 gr. 28 et 0 gr. 98 de cyclohexanone sont soumis à l'hydrogénation dans 50 cc d'alcool, après avoir fixé la moitié de l'hydrogène théorique (240 cc) on trouve cette fois :

Phénol hydrogéné : 57 % ; cétone hydrogénée : 38 %.

Remarque. — Les trois crésols et les trois méthyl-cyclohexanones donnent également des associations moléculaires.

7 gr. 5 de chacun des crésols sont mélangés à 7 gr. 5 des cétones correspondantes pures, dans un cryoscope, maintenu par un artifice quelconque à une température voisine de 100°.

Voici les élévations de température notées :

Ortho crésol : $110^{\circ} - 100^{\circ} = 10^{\circ}$.

Méta crésol : $112^{\circ}5 - 103^{\circ}5 = 9^{\circ}$.

Para crésol : $107^{\circ}5 - 98^{\circ} = 9^{\circ}5$.

Le phénol et la cyclohexanone (7 gr. 5 de chaque ont donné : $112^{\circ} - 100^{\circ} = 12^{\circ}$.

Ces chiffres montrent nettement que le phénol et les crésols donnent des associations moléculaires avec les cétones hydroaromatiques correspondantes, stables aux environs de 100°.

CHAPITRE III

CAPTATION DES CÉTONES INTERMÉDIAIRES

Nous venons de voir que le phénol et les crésols donnaient des quantités appréciables de cétones intermédiaires, par hydrogénation.

Les chiffres donnés précédemment, si on ne considère que les maxima, sont 35 % pour le phénol, 16 % pour les crésols; ils ont permis de montrer que la majeure partie des cyclohexanols passaient par le terme cétonique correspondant.

Il était intéressant de chercher à confirmer ce fait et de déterminer, d'une manière aussi exacte que possible, la quantité *totale* de cétone intermédiaire formée par l'hydrogénation des phénols. Pour cela, il suffisait de capter cette cétone au fur et à mesure de sa formation, sous forme d'une combinaison, solide de préférence, facile à isoler, et, bien entendu, n'entravant pas l'hydrogénation des phénols.

Les réactifs usuels de la fonction cétone étaient tout indiqués. L'idéal étant de trouver un réactif de la fonction cétone réagissant d'une part rapidement et quantitativement sur les cétones hydro-aromatiques; donnant, d'autre part, des combinaisons ne s'hydrogénant pas par la suite: on avait ainsi un retour facile aux cétones elles-mêmes.

Je dirai tout de suite que je n'ai pu trouver un tel réactif : en effet, parmi ceux étudiés, l'hydroxylamine, la semicarbazide, etc... donnent des produits de condensation possédant une double liaison éthylénique et l'on sait avec quelle facilité celles-ci sont réduites par l'hydrogène en présence de noir de platine.

Néanmoins, deux de ces réactifs m'ont permis de capter les cétones intermédiaires fournies par l'hydrogénation des phénols et il sera indiqué ultérieurement une méthode permettant de revenir aux cétones elles-mêmes dans d'excellentes conditions de rendement, lorsqu'on utilise en particulier la semicarbazide comme agent de captation.

Ce chapitre se divise en deux parties : dans la première partie, j'étudierai les essais de captation avec les trois réactifs suivants : ammoniac, phénylhydrazine et hydroxylamine ; dans une seconde partie, plus importante, la captation des cétones intermédiaires par la semicarbazide libre et son chlorhydrate dans le cas du phénol et des crésols.

PREMIÈRE PARTIE

I. - AMMONIAC

a) L'ammoniac en solution alcoolique, réagit sur la cyclohexanone avec formation d'une cétimine, que l'on peut hydrogéner par le nickel (1) en cyclohexylamine.



avec le platine, on obtient un mélange d'amines, cyclohexylamines et dicyclohexylamine, ou cette dernière prédomine.

L'hydrogénation est très rapide. Avec 9 gr. 8 de cyclohexanone, 100 cc d'alcool contenant la quantité théorique de gaz ammoniac et 1 gr. de Pt, on fixe le premier litre d'hydrogène en 6 minutes.

Il en est de même pour les trois méthyl cyclohexanones.

b) *Ammoniac + Phénol*. — J'ai alors essayé d'hydrogéner le phénol dans les mêmes conditions que la cyclohexanone. L'hydrogénation est excessivement lente.

5 gr. de phénol dans 100 cc d'alcool contenant l'ammoniac théorique n'ont fixé, avec 3 gr. de platine, que 250 cc à l'heure (au lieu de 3 lit. 8).

En prenant une quantité plus forte de catalyseur, on pouvait espérer pousser l'hydrogénation à bout; ce fut en vain, de même en opérant avec une quantité limitée d'ammoniac (50 % de la quantité théorique).

(1) Mignonac: C. R., t. 172, p. 223 (24 janv. 1923).

Enfin, par analogie, avec ce qui sera dit plus loin pour la semi-carbazide, nous avons tenté l'hydrogénation des phénols en présence de sels ammoniacaux ; avec le chlorhydrate d'ammoniac par exemple, en solution aqueuse, le phénol s'hydrogène facilement, mais la cyclohexanone, là encore, n'est pas captée, on obtient surtout du cyclohexanol.

Extrait de la thèse de M. L. B. 1901.

II. — PHÉNYLHYDRAZINE

a) *La phénylhydrazone de la cyclohexanone*, assez altérable, est difficile à hydrogéner en milieu alcoolique ou acétique par le platine.

Nous avons alors hydrogéné en milieu aqueux de la cyclohexanone en présence de chlorhydrate de phénylhydrazine. Il convient d'opérer en milieu très dilué, car le chlorhydrate final est très peu soluble : 4 gr. 4 de cyclohexanone à 92 % ont été hydrogénés en présence de 6 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine, avec 2 gr. de Pt, dans 500 cc d'eau. Voici les vitesses d'hydrogénation en fonction des volumes d'hydrogène absorbé :

Volume d'hydrogène :	0	200	400	600	800	1000
Temps (en minutes) :	0	4	7	10	15	25
Vitesse (en minutes) :	9	4	3	3	5	10

L'hydrogénation terminée, on concentre en présence d'un peu d'acide chlorhydrique libre, par refroidissement on obtient de jolis cristaux blancs, 6 gr. fondant, après purification dans l'alcool à 227°-228° en se décomposant.

C'est le chlorhydrate de phénylcyclohexylhydrazine : C^6H^5 — NH — NH — C^6H^{11} HCl ; sa solubilité dans l'eau est

faible, néanmoins suffisante pour pouvoir déterminer le poids moléculaire de la base volumétriquement.

0 gr. 752 du corps sont dissous dans 150 cc d'eau, on ajoute de la phénolphtaléine à la solution, puis on neutralise l'acidité par une solution de soude à 8 gr. par litre :

Nombre de cc de soude = 16 cc 5, d'où : poids moléculaire trouvé, 192 ; poids moléculaire calculé $C^{12}H^{18}N^2$, 190.

Dosage d'azote :

Poids substance = 0,3221. Vol. azote à 19° = 35 cc 8. Pression corrigée = 725,75 ; d'où : N trouvé = 12,4 ; N calculé = 12,36 pour $C^{12}H^{18}N^2Cl$.

Solubilité du chlorhydrate : dans l'alcool à 95°, 2 % dans l'alcool à 50°, 2,5 %.

Le chlorhydrate mis en suspension dans l'eau, additionné d'un alcali, donne un précipité blanc floconneux, qui est la base ; celle-ci, à l'air, se décompose, devient jaune et déliquescente.

Phénylhydrazine + Phénol. — Le phénol a été hydrogéné en présence de phénylhydrazine et de son chlorhydrate.

En présence de phénylhydrzaine libre en milieu acétique, l'hydrogénation est très rapide au début, mais nous avons vérifié que la phénylhydrazine seule, en milieu acétique, s'hydrogénait principalement en aniline (1).

De même le chlorhydrate de phénylhydrazine s'hydrogène seul, assez lentement il est vrai, en milieu aqueux.

Nous avons donc abandonné l'idée de capter la cyclohexanone, produit intermédiaire dans l'hydrogénation du phénol,

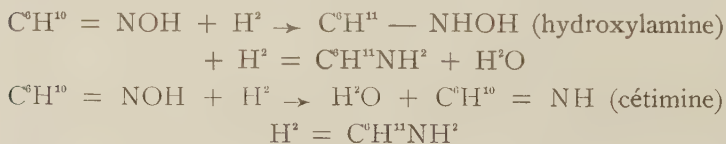
(1) A comparer avec les résultats obtenus par Sabatier (Bull. 1906, t. 35, p. 259).

par la phénylhydrazine ou ses sels ; car, par exemple, dans le cas d'un mélange équimoléculaire de phénol et de chlorhydrate de phénylhydrazine, l'hydrogénation s'arrête après fixation d'un peu moins d'une molécule d'hydrogène, correspondant à l'hydrogénation du chlorhydrate de phénylhydrazine (l'hydrogénation du phénol demandant 3 mol. 3).

III. — HYDROXYLAMINE

a) *L'oxime de la cyclohexanone* s'hydrogène rapidement en présence de platine, et dans l'acide acétique en donnant un mélange d'amines primaires et secondaires, on peut obtenir presque uniquement de l'amine primaire, sous forme de dérivé acétylé, en opérant en milieu acétique et anhydride acétique.

Mais si on hydrogène un mélange équimoléculaire de cyclohexanone et de chlorhydrate d'hydroxylamine *en solution aqueuse* par le platine, la réaction est tout autre : on constate tout d'abord que l'hydrogénation se ralentit nettement après avoir fixé un peu plus d'une molécule d'hydrogène, alors qu'on s'attendait à en fixer au moins deux, car les réactions possibles, d'après ce qui précède, sont les suivantes et successivement :



Par exemple : 9 gr. 8 de cyclohexanone en présence de 8 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 100 cc d'eau et avec 4 gr. de platine, fixent l'hydrogène aux vitesses suivantes (en minutes) :

Volumes	0	500	1000	1500	2000	2500
Temps	0	8	17	26	37	54
Vitesse	0	8	9	9	11	17

J'ai pu fixer néanmoins 3 lit. 250 d'hydrogène, soit 28 % d'hydrogène en plus que ne le veut la théorie (2 l. 4); après filtration, par addition de soude au mélange jusqu'à légère alcalinité, on obtient un volumineux précipité blanc, de l'ordre de 8 gr., *qui est de la cyclohexylhydroxylamine*. Rendement: 65 %.

Ce produit est stable, peu soluble dans l'alcool à froid, assez soluble à chaud, de même dans l'eau; après purification dans l'alcool, il se présente sous forme de très fines aiguilles soyeuses fondant à 140°5 - 141°. Il se sublime à 60° dans le vide.

Base, alcaline à l'hélianthine; son chlorhydrate étant neutre à ce réactif, nous avons pu déterminer volumétriquement son poids moléculaire par une solution titrée d'acide chlorhydrique.

Poids de substance = 0 gr. 30 dans 100 cc d'eau. Nombre de cc de HCl à 7,3 par litre = 12 cc 8.

D'où: poids moléculaire trouvé: 117; poids moléculaire calculé $C^6H^{11} - NHOH$: 115.

C'est une base douée de propriétés réductrices vis-à-vis du nitrate d'argent, de la liqueur de Fehling, etc.

Dosage d'azote: poids: 0 gr. 2531; $V = 28$ cc 25 à 18°; $P = 750,6$ à 21°; P corrigé = 732,8.

N trouvé = 12,58; N calculé pour $C^6H^{11}NHOH = 12,17$.

Dosage C et H: Les combustions de cette substance sont délicats, car celle-ci se décompose brutalement et l'on a un brusque dégagement de CO^2 .

Les deux premières combustions m'ont donné pour le carbone: 1° 61,7 %; 2° 62,3 % au lieu de 62,6 %. Cependant, en prenant beaucoup de précautions, j'ai pu obtenir une combus-

toin se faisant normalement; les nombres trouvés sont:

Poids de subst. = 0 gr. 3171; poids H^2O = 0,3309; poids CO^2 = 0,7297.

Trouvé: C = 62,72; H = 11,57.

Calculé pour $C^6H^{12}ON$: C = 62,60; H = 11,30.

b) *Hydroxylamine et phénol*. — Le phénol hydrogéné dans les mêmes conditions que la cyclohexanone en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine, donne également de la cyclohexylhydroxylamine, prouvant bien la formation intermédiaire de cyclohexanone. Le rendement en cétone captée sous cette forme est de 33 %, comme la cyclohexanone donne un rendement de 65 %, il en résulte que 50 % du phénol, dans cette expérience, est passé par le terme cétonique. Cela n'est qu'un minimum, car il a été fixé un peu plus d'hydrogène que la quantité théorique dans les deux expériences comparatives et il y a eu formation en outre de dicyclohexyl-hydroxylamine et de cyclohyamine.

Remarque. — Le fait que l'oxime de la cyclohexanone hydrogénée dans l'eau donne une hydroxylamine était assez inattendue, dans l'eau donne une hydroxylamine était assez inattendue d'hydrogène est fixée (1 molécule), on peut obtenir avec des rendements presque quantitatifs, la cyclohexylhydroxylamine; celle-ci hydrogénée dans l'acide acétique conduit principalement à de la cyclohexylamine.

De même, l'orthométhylcyclohexanone donne l'hydroxylamine correspondante, cristaux fondant à 78° - 79° sans décomposition; assez altérables à l'air.

Son poids moléculaire a été déterminé comme pour la

cyclohexylhydroxylamine : substance = 0 gr. 560 en présence d'hélianthine, il faut 17 cc d'HCl à 9 gr. par litre pour neutraliser la base libre.

Poids moléculaire trouvé = 133; poids moléculaire calculé (pour $C^7H^{15}ON$) = 129.

DEUXIÈME PARTIE

SEMICARBAZIDE

Hydrogénation des semicarbazides. — Au moment où j'en treprenais des essais de réductions catalytique des semicarbazones cycliques, j'ai eu connaissance des travaux de Bailey concernant la préparation de l'isopropyl (1), de la bornyl (2) et de la méthyl-semicarbazide (3) par hydrogénation des semicarbazones de l'acétone, du camphre et de la menthone par le platine colloïdal. Les auteurs opéraient sous pression (2 - 3 atm.); les rendements étaient de 70 %.

De mon côté, j'ai préparé la cyclohexyl et les trois méthylcyclohexyl-semicarbazide (4) soit à partir des phénols hydrogénés en présence de semicarbazide (chlorhydrate) soit, directement à partir des semicarbazones de la cyclohexanone et des méthylcyclohexanones.

Quelques temps après, Poth et Bailey (5) réduisaient, toujours sous pression et par le platine colloïdal, les semicarbazones de la fenchone, de la carvone, de la *cyclohexanone*, de l'aldéhyde benzoïque.

Dans ce qui suit, j'étudierai simultanément, pour le phénol

(1) Dewitt Neighbors et Bailey: Ann. Chem. Soc., t. 44, p. 1557.

(2) Miller et Bailey: Ann. Chem. Soc., t. 44, p. 1563.

(3) Clark et Bailey: Ann. Chem. Soc., t. 44, p. 1563.

(4) Bull. Soc. Chimique, t. 33, p. 523 (mai 1923).

(5) Ann. Chem. Soc. t. 45, p. 3001 (déc. 1923).

et chaque crésol, leur hydrogénation en présence de semicarbazide et les produits d'hydrogénation des semicarbazones, de la cyclohexanes et des méthylcyclohexanones.

I. — PHÉNOL

Si l'on ajoute au mélange phénol + solvant de la semicarbazide (l'on trouve des conditions expérimentales, où ceci est réalisable et où ce réactif n'entrave pas l'hydrogénation); la cyclohexanone qui se forme se trouve ainsi captée sous forme de semicarbazone qui s'hydrogène en semicarbazide.

Pratiquement, pour réaliser une telle hydrogénation du phénol, on doit opérer au sein de l'eau, ou en milieu hydro-acétique ou hydro-alcoolique, car, comme nous le verrons, il convient de prendre le chlorhydrate de semicarbazide de préférence à la base libre. Ce chlorhydrate est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'acide acétique.

En fin d'hydrogénation, la cétone captée est sous forme de chlorhydrate de cyclohexyl-semicarbazide, d'où l'on peut précipiter la base libre par la soude.

Pour connaître approximativement la quantité de cyclohexanone captée au cours de l'hydrogénation du phénol par cette méthode, j'ai opéré comparativement de la façon suivante :

J'ai hydrogéné séparément des quantités équimoléculaires : 1° de semicarbazone de la cyclohexanone (8 gr. 2) en milieu chlorhydrique (2 gr. HC., quantité théorique); 2° de phénol (5 gr.) en présence de chlorhydrate de semicarbazide (7 gr.) (léger excès), 1 gr. et 4 gr. de platine provenant d'un même échantillon étaient respectivement utilisés pour ces deux hydrogénations.

En opérant dans des conditions comparables (température, agitation) on a fixé un peu plus d'un litre d'hydrogène sur la semicarbazone en 25 minutes: peu à peu la semicarbazone hydrogénée entre en solution sous forme de chlorhydrate.

Quant au phénol, le tableau ci-dessous donne la vitesse d'hydrogénation en fonction du temps.

Volume H:	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,2
(en litres)										
Temps:	0	8	14	20	25	31	35	40	44	
(minutes)										
Vitesse:		8	6	6	5	6	4	5	4	

La semicarbazone de la cyclohexanone donne un rendement brut de 90 % en cyclohexyl-semicarbazide. Le phénol donne 55 %. Il en résulte qu'environ 60 % du phénol en s'hydrogénant passe par le terme cyclohexanone.

Cyclohexyl-semicarbazide: (1) $C^6H^{11} - NH - NH - CO NH^2$.

Les produits obtenus dans les deux expériences précédentes fondent à la même température 178°-179°; purifiés séparément dans l'eau alcoolisée à chaud, on les amène à fondre à 180°-181° (N. C.). Pour ces corps, mélangés mécaniquement, le point de fusion reste le même, ce sont donc deux corps identiques. Point de fusion corrigé 183°5 - 184° 5 en se décomposant légèrement.

La cyclohexyle semicarbazide est soluble dans l'eau bouillante, d'où par refroidissement la solution laisse déposer de jolies paillettes nacrées et très solubles dans l'alcool; plus difficilement dans la benzine ou l'acétate d'éthyle.

(1) Ce corps vient d'être préparé récemment par Poth et Bailey. Ces auteurs lui attribuent comme point de fusion 183°-185°.

On peut déterminer très facilement le poids moléculaire de cette base par la méthode volumétrique en titrant un poids connu du chlorhydrate en présence de phénolphtaléine. (Le chlorhydrate cristallise en aiguilles dans l'alcool, il fond vers 176°.)

Poids de chlorhydrate = 0 gr. 1365 cc de soude $\frac{N}{20} = 14$ cc 25, d'où poids moléculaire trouvé = 155; calculé = 157.

Dosage d'azote. — Poids subst. = 0,1655; volume N = 39,65 à 16°; pression corrigée = 723.

N trouvé = 26,92; N calculé pour $C^7H^{15}ON^3$ = 26,75.

Une étude des produits de décomposition de ce corps par chauffage prolongé à 180°-185° a été faite par Poth et Bailey (1).

Produits secondaires de la réaction. — Revenons aux deux expériences comparatives précédentes. Nous voyons que tout le phénol ne semble pas être passé par le terme intermédiaire cyclohexanone, mais seulement 60 %. Il était intéressant d'hydrogéner une plus grande quantité de phénol en présence de chlorhydrate de semicarbazide, de façon à pouvoir caractériser les produits secondaires de la réaction. Deux hydrogénations portant chacune sur 20 gr. de phénol, dans 300 cc d'eau avec 25 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 8 gr de platine ont été faites; puis les produits hydrogénés ont été mélangés.

Voici tout d'abord les vitesses, pour deux litres d'hydrogène fixé, dans une expérience:

Volume H:	0	2	4	6	8	10	12	14	15,5
Temps:	0	21	41	59	75	88	98	110	118
	(minutes)								
Vitesse:	21	20	18	6	13	10	12	16	

(1) Ann. Chem. Soc., t. 45, p. 3008.

On remarque que la vitesse croît régulièrement du début presque jusqu'à la fin de l'hydrogénation. Ceci est dû à l'élévation de température du mélange par suite, et de l'agitation, et de la réaction.

Le rendement en cyclohexanone captée est de 65 %. Par extraction à l'éther de la solution d'où l'on a précipité la cyclohexyl-semicarbazide on arrive à isoler quelques grammes de cyclohexanol.

Enfin, il se forme également du *cyclohexane*: lorsqu'après avoir hydrogéné et décanté, on lave le platine plusieurs fois à l'éther, on peut extraire 3 gr. de cyclohexane après avoir chassé ce solvant (en milieu aqueux le cyclohexane insoluble est absorbé par le catalyseur).

Ainsi donc le *phénol hydrogéné en présence de chlorhydrate de semicarbazide donne de la cyclohexanone (captée), du cyclohexane et du cyclohexanol*, tout comme dans l'hydrogénation du phénol seul dans les solvants usuels. Le cyclohexanol et le cyclohexane proviennent soit de la cyclohexanone ayant échappé au réactif, soit d'une hydrogénation directe du phénol.

Etude systématique. — Il était utile de faire une étude systématique de l'hydrogénation du phénol en présence du chlorhydrate de semicarbazide et de la base libre, de façon à savoir s'il était possible d'améliorer le rendement en cétone captée d'une part et à étudier la vitesse d'hydrogénation en fonction de divers facteurs, d'autre part.

J'ai effectué une série d'essais aussi comparatifs que possible: chaque essai portait sur 5 gr. de phénol, 7 gr. de chlorhydrate de semicarbazide (ou 4 gr. de base libre) avec, en général, 2 gr. de platine d'un même échantillon. Comme sol-

vants, j'ai pris l'eau pure, l'eau et l'acide acétique et l'eau alcoolisée, dans le cas du chlorhydrate; l'eau et l'acide acétique dans le cas de la base libre. Enfin l'agitation, qui est un facteur important pour la vitesse d'hydrogénation, était maintenue aussi constante que possible. La vitesse d'hydrogénation est rapportée à 0 lit. 5 d'hydrogène en minutes, sauf spécification.

1° *Semicarbazide libre*. — La base libre ($f = 96^\circ$) a été préparée dans un grand état de pureté, par la méthode de Bouveault et Locquin (1), à partir du sulfate d'hydrazine, celui-ci est transformé en sulfate double d'hydrazine et de potasse, lequel, par action du cyanate de potasse, donne la semicarbazide.

Solvant. — A température ordinaire 15° - 20° , la vitesse d'hydrogénation est excessivement faible, quel que soit le solvant utilisé.

Avec l'acide acétique, elle est de l'ordre de 35 à 50 minutes pour le demi-litre d'hydrogène, alors que dans les mêmes conditions expérimentales, le phénol seul s'hydrogène rapidement: 0 l. 5 en 2'; d'autre part, si après avoir fixé environ 1 lit. 5 d'hydrogène sur le phénol, hydrogéné *seul* (5 gr. fixent théoriquement 4 litres environ), on ajoute 2 gr. 4 de semicarbazide libre, la vitesse d'hydrogénation tombe rapidement à cinq, puis dix fois sa valeur primitive, pour finir par devenir nulle.

Le semicarbazide entrave donc l'hydrogénation du phénol et il est possible d'admettre que la fonction phénol soit en quelque sorte bloquée par la base libre; si l'on peut, par un procédé quelconque, contrebalancer l'action néfaste de cette

(1) Bouveault et Locquin: Bull. (3), t. 33, p. 162, 1905.

dernière, l'hydrogénation doit se poursuivre normalement.

C'est ce que nous avons vérifié en ajoutant à 5 gr. de phénol, dans 100 cc d'acide acétique, avec 4 gr. de base libre, et qui fixait 0 l. 5 d'hydrogène en 35' une solution chlorhydrique contenant 2 gr. d'HCl libre: l'hydrogénation devenait cinq fois plus rapide et était totale, c'est ce qui m'a conduit, dès le début de ces recherches, à utiliser par la suite le chlorhydrate de semicarbazide.

Enfin, il faut remarquer que la faible vitesse d'hydrogénation du phénol en présence de semicarbazide libre, n'est pas dû à une « fatigue », à un empoisonnement du catalyseur, comme on eut été tenté de le croire: en ajoutant de la cyclohexanone au mélange phénol + semicarbazide dans l'acide acétique (qui s'hydrogénait péniblement), la vitesse passe de 35' au demi-litre à 5'; l'hydrogénation redevient lente peu après que l'on a fixé la quantité théorique d'hydrogène correspondant à la cyclohexanone ajoutée.

Il faut par suite beaucoup de catalyseur pour hydrogéner le phénol en présence de semicarbazide libre à température ordinaire: par exemple avec 6 gr. de platine pour 5 gr. de phénol et la quantité théorique de semicarbazide en milieu hydro-acétique, il faut environ quatre heures pour mener au bout l'hydrogénation; la vitesse d'hydrogénation décroît constamment du début à la fin et il se précipite de la cyclohexyle semicarbazide. *Le rendement en cétone captée est de 70 %.*

Température. — L'hydrogénation devient plus rapide en milieu aqueux, hydro-alcoolique ou hydro-acétique, lorsque la température s'élève.

En milieu acétique, la vitesse peut devenir huit fois plus grande vers 65°, qu'à température ordinaire. Voici un tableau

donnant les vitesses d'hydrogénation à différentes températures.

Degrés.....	18-20	35	41	50	65	80
Minutes.....	33	10	8	6	4	5

(pour 0 l. 5 d'H.).

Le rendement est abaissé quand la température s'élève, alors qu'il est de 70 % ; il est de 50 % vers 60°.

2° *Essais en présence de chlorhydrate de semicarbazide.* — J'ai donné la raison qui m'a conduit à prendre le chlorhydrate de semicarbazide de préférence à la base. Le rendement en cétone captée sous forme de cyclohexyl-semicarbazide est très peu domifié par les divers solvants utilisés pour la concentration et il oscille, dans les différents cas, aux environs de 55 %.

Il a été vérifié d'autre part qu'un gros excès de chlorhydrate de semicarbazide (trois fois la quantité) n'augmente pas le rendement ; au contraire, il est légèrement diminué : 48 % au lieu de 55 %. L'explication de ce fait sera donnée plus loin.

Solvant. — A la température de 23°, la vitesse d'hydrogénation est plus grande pour l'eau pure que pour les autres solvants ; elle peut varier du simple au double. Quant au rendement en cétone captée, il est à peu près constant (55 à 60 %).

Température. — L'influence de la température est faible, les rendements restent du même ordre de grandeur. Pour l'eau, la plus grande vitesse globale d'hydrogénation se trouve vers 30°, elle est toujours supérieure à celle correspondant aux divers mélanges eau + acétique à même température.

Au delà de 65°-70°, l'hydrogénation dans l'eau se ralentit beaucoup, car la vapeur d'eau, venant diluer l'hydrogène, en

abaisse la pression partielle, qui règle la vitesse d'hydrogénation.

Quantité du platine. — Avec cinq fois plus de platine et en milieu hydro-acétique, la vitesse globale est seulement multipliée par le coefficient 2, 3, le rendement en cétone captée est de 50 %.

Qualité du platine. — En ce qui concerne la qualité du platine, un bon échantillon de platine augmente la vitesse d'hydrogénation et diminue très légèrement le rendement, comme le facteur quantité.

Action de HCl libre. — Précédemment il a été mentionné que l'addition d'acide chlorhydrique libre (quantité théorique) au mélange phénol + semicarbazide favorisait la vitesse d'hydrogénation au détriment du rendement. J'ai effectué une hydrogénation pour laquelle j'ai ajouté trois fois plus d'HCl libre, que celui combiné à la base. Le rendement trouvé était diminué de moitié environ. Ce fait est dû vraisemblablement à ce que l'excès d'acide chlorhydrique gêne la formation de la semicarbazone ou qu'il favorise la coupure de la semicarbazide formée et son hydrogénation ultérieure en amine, suivant :



Agitation. — La vitesse d'hydrogénation est favorisée par une bonne agitation. Le rendement en est peu influencé.

Pression. — Aucune expérience n'a pu être faite avec ce facteur important faute d'appareillage « ad hoc ». Néanmoins il est possible d'espérer que par l'emploi de la pression on parviendrait à hydrogéner *rapidement* des quantités appréciables de phénol en présence de chlorhydrate de semicarbazide.

CONCLUSIONS DE CETTE ETUDE SYSTÉMATIQUE

On peut capter la cyclohexanone formée intermédiairement par hydrogénation du phénol, sous forme de cyclohexyl-semicarbazide (rendement 55 à 70 % du rendement théorique). Comme d'autre part la semicarbazone de la cyclohexanone s'hydrogène avec un rendement de 90 %, il en résulte que la quantité maximum de phénol, passant par le terme cyclohexane est voisine de 80 %. Il se forme également de petites quantités de cyclohexanol et de cyclohexane.

Enfin, au point de vue de la vitesse d'hydrogénation, on a intérêt à opérer, avec le chlorhydrate de semicarbazide, vers 30° et en milieu aqueux; pour la base libre, il convient d'hydrogéner le phénol en milieu acétique vers 60°.

II. — CRÉSOLS

Par hydrogénation des semicarbazones des trois méthyl-cyclohexanones en solution chlorhydrique (quantité théorique de HCl), on obtient les trois méthyl-cyclohexyl-semicarbazides. Voici les résultats expérimentaux relatifs à la vitesse d'hydrogénation de la semicarbazone de l'ortho, de la méta et de la para méthyl-cyclohexanone.

Semicarbazone: 9 gr. (0,053); eau + HCl théorique = 100 cc; Pt = 1 gr. (1).

(1) Le même platine a servi pour les trois hydrogénations, l'ordre étant ortho, para et méta; il était régénéré convenablement après chaque hydrogénation.

	Volumes d'H :	0	500	1000	1100	1200 cc	Rendement
Semicarbazone	ortho.....	0	17	33	37	45	92 %
—	méta	0	15	28	32	39	80 %
—	para	0	12	24	27	35	90 %

Les trois crésols hydrogénés en présence de chlorhydrate de semicarbazide permettent de capter les trois méthylcyclohexanones intermédiaires.

J'ai tout d'abord effectué l'hydrogénation des crésols dans l'eau pure, comme pour le phénol, mais la vitesse d'hydrogénation était petite : on peut l'augmenter en opérant en milieu hydro-acétique à 10 ou 50 % d'acide. (Cette différence avec le phénol provient sans doute de la différence de solubilité des crésols et du phénol dans l'eau.)

On obtient ainsi les trois méthylcyclohexyl-semicarbazides identiques aux produits d'hydrogénation directe des semicarbazides de l'ortho, de la méta et de la para méthylcyclohexanone.

Les trois méthylcyclohexyl-semicarbazides ainsi obtenue ont été purifiés dans l'eau alcoolisée à chaud. Le dérivé para a été difficile à purifier, car obtenu soit à partir du para crésol, soit à partir de la semicarbazone de la para méthylcyclohexanone, il renferme toujours un peu de dérivé méta.

Ortho-méthyl-cyclohexyl-semicarbazide. — Produit blanc, granulé fondant à 168°-169°, en se décomposant légèrement. Son poids moléculaire a été déterminé volumétriquement à partir du chlorhydrate ($f = 188-189^\circ$); poids de chlorhydrate = 0,134 cc; soude $\frac{N}{20} = 13,15$.

Poids moléculaire calculé : 171; poids moléculaire trouvé : 169.

Dosage d'azote. — Poids de substance: 0,1464; volume d'N = 32,25 à 17°; pression corrigée: 721,1.

N calculé: 24,56; N trouvé = 24,60.

Corps peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, de même dans l'alcool, où li est très soluble à chaud.

Méta-méthyl-cyclohexyl-semicarbazide. — Fond vers 142°-142°5, sans subir de décomposition appréciable. Le poids moléculaire de ce corps a été déterminé à partir du chlorhydrate (0 gr. 092) neutralisé par la soude (9 cc 5 soude $\frac{N}{20}$) en présence de phénolphthaléine. Poids moléculaire trouvé: 169; poids moléculaire calculé: 171.

Dosage d'azote: Poids substance: 0 gr. 1022; volume N = 22,65 à 18°; pression corrigée: 720 m/m 6.

N calculé: 24,56; N trouvé: 24,64.

Produit soluble dans l'alcool à froid, très soluble à chaud.

Para-méthyl-cyclohexyl-semicarbazide. — Après une série de purifications dans l'eau alcoolisée portant sur un mélange provenant de l'hydrogénation du para crésol en présence de chlorhydrate de semicarbazide et de l'hydrogénation de la semicarbazone de la méthyl-cyclohexanone para, j'ai obtenu un corps fondant à 146° dans décomposition; son poids moléculaire a été déterminé à partir du chlorhydrate (f. 189°), comme pour ses isomères. Poids chlorhydrate = 0,115 gr.; soude $\frac{N}{20}$ = 11,25.

D'où poids moléculaire trouvé: 170; calculé: 171.

Dosage d'azote: Poids de substance: 0,167; volume N = 36 cc 7 à 15°; pression corrigée = 722,2; N trouvé: 24,75; N calculé: 24,56.

La paraméthylcyclohexyl-semicarbazide est également très soluble dans l'alcool.

Afin de connaître le rendement en cétone captée dans le cas des crésols, ceux-ci ont été hydrogénée comparativement en milieu hydro-acétique, avec du platine provenant d'un même échantillon. Les résultats obtenus (vitesse et rendement) se trouvent donnés ci-dessous, ainsi que ceux obtenus dans une expérience comparative sur le phénol.

Crésol ou phénol 0 m. 054 (crésol = 5 gr. 8); chlorhydrate de semicarbazide = 7 gr.; eau, 90 cc; acide acétique, 10 cc; Pt d'un même échantillon: 4 gr. pour les crésols et 2 gr. pour le phénol.

	Volume H :	0	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3800	Rendem ^t
Ortho crésol :	0	22	38	51	62	72	80	87	97		67 %
Méta — :	0	18	35	49	58	65	71	78			60 %
Para — :	0	16	32	45	55	63	69	74			66 %
Phénol :	0	11	21	30	40	50	60	73			50 %

Au point de vue vitesse d'hydrogénation en présence de chlorhydrate de semicarbazide, les trois crésols se classent comme toujours et dans l'ordre croissant: ortho, méta, para.

Le phénol, avec deux fois moins de catalyseur, s'hydrogène aussi rapidement que le para crésol; quant au rendement en cétone captée, il varie de 60 à 70 %, alors que pour le phénol il est toujours de l'ordre de 50 %; il est assez curieux de noter au passage que le méta crésol donne le rendement le plus faible, de même que pour les semicarbazones hydrogénées c'est le dérivé méta qui donne le plus petit rendement.

En résumé, 75 % de para et d'ortho crésol passent par le terme cétonique au cours de l'hydrogénation de ces deux

crésols, et 75 % également dans le cas du méta-crésol, puisque l'hydrogénation du méta crésol donne 60 % de cétone captée et l'hydrogénation de la semicarbazone-méta conduisant à 80 de métaméthylcyclohexyl-semicarbazide.

Or, Skita (*loc. cit.*) a trouvé que l'hydrogénation des crésols à chaud et par le platine colloïdal sous pression, donne directement 80 % de cétone. Il y a bonne concordance entre les nombres trouvés et ceux donnés par cet auteur. Mais il est assez curieux de noter cette différence entre le platine colloïdal et le noir de platine, qui n permet pas de s'arrêter au stade cétonique.

III. — GÉNÉRALISATION DES RÉSULTATS OBTENUS

PARAPROPYLPHÉNOL

Le parapropyl-phénol donne également une cétone intermédiaire par hydrogénation, celle-ci peut être captée, lorsqu'on opère en présence de chlorhydrate de semicarbazide, sous forme de parapropyl-cyclohexyl-semicarbazide.

Le parapropyl-phénol s'obtient :

1° Par hydrogénation ménagée du *chavicol* (para-allyl-phénol), car avec le platine on peut très facilement n'hydrogéner que la double liaison extérieure du chavicol.

2° A partir de l'*anéthol* (parapropyl-phénol) qui, hydrogéné partiellement, conduit au dihydro-anéthol. Celui-ci, par réaction avec le bromure d'éthyle-magnésien (conduit au phénol cherché.

(1) M. Grignard (C. R. 151, p. 223, 1910) admet que dans le composé oxonium formé et sous l'action de la chaleur, il se produit une per-

HYDROGÉNATION DU PARAPROPYL-PHÉNOL PROVENANT DU CHAVICOL

a) Ce phénol hydrogéné seul dans l'éther conduit à un mélange de parapropyl cyclohexanol (56 %) Eb. : 206-207 sous 749 m/m et de propylxyclohexane (30 %).

b) En présence de chlorhydrate de semicarbazide, 15 gr. de parapropyl-phénol ont été hydrogénés dans 100 cc du mélange eau - acide acétique (50 %) avec 4 gr. de platine.

On a obtenu ainsi 12 gr. 5 de parapropyl-cyclohexyl-semicarbazide brute, soit 63 % de cétone intermédiaire captée.

Voici un tableau donnant la vitesse d'hydrogénation par litre d'hydrogène :

Volume H (litres):	0	1	2	3	4	5	6	7
Vitesse (minutes):		9	10	14	15	19	21	22

La parapropylcyclohexyl-semicarbazide ainsi obtenu n'est pas pure : après un certain nombre de purifications dans l'eau alcoolisée, à chaud, elle commence à fondre à 128, pour terminer à 132, c'est vraisemblablement le dérivé para, souillé d'un peu de dérivé méta, car cette semicarbazide transformée en semicarbazone donne également un produit fondant brut à 175° et que, par des purifications successives, on peut amener à fondre à 180°-181°.

Remarque. — Lorsqu'on utilise comme point de départ le parapropyl-phénol provenant de l'athénol pur, on obtient une semicarbazide qui fond bien à 134°-135°.

mutation entre les valences normales et supplémentaires de l'oxygène : d'où un dédoublement avec départ gazeux (C^2H^4 et CH^4) et formation du parapropylphénol-magnésien, qu'il suffit de décomposer par l'eau pour obtenir le parapropylphénol.

Il semble donc que le chavicol utilisé, bien que distillant à point fixe (Eb. 232-232 sous 742,5 — $n_D = 1,5421$ à 23°) était mélangé d'un peu de son isomère méta difficile à séparer. Je me propose de résoudre ultérieurement cette question et de préparer les parapropyl-cyclohexanol, non encore décrit, ainsi que la parapropyl-cyclohexanone par la méthode qui suit.

CHAPITRE V

PASSAGE DES SEMICARBAZIDES AUX SEMICARBAZONES

Après avoir capté la cyclohexanone et les méthyl-cyclohexanones au cours de l'hydrogénation du phénol et des crésols, j'ai cherché à revenir à ces cétones, c'est-à-dire à passer des cyclohexyl-semicarbazides aux cyclohexanones correspondantes, de façon à obtenir indirectement, par hydrogénation, des phénols, les cétones hydro-aromatiques pures.

La première idée qui vient à l'esprit indique de chercher à créer une double liaison entre le carbone et l'azote du groupement $> \text{CH} - \text{NH}$, de façon à obtenir une semicarbazone d'où l'on passe facilement à la cétone, par hydrolyse en présence d'un léger excès d'acide sulfurique à 15 % (rendement 90 %).

Or, en cherchant à créer par oxydation cette double liaison entre le carbone et l'azote, on n'obtient pas directement la semicarbazone, mais un corps intermédiaire, qui, sous des influences diverses, s'isomérise très facilement en semicarbazone.

Oxydation de la cyclohexyl-semicarbazide. — De Witt, Neighbors et Bailey (1) ont montré récemment qu'on pouvait

(1) Ann. Chem. Soc., 1922, t. 44, p. 1559.

passer facilement de l'isopropyl-semicarbazide

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{CH} -$$

NH — NH — CO NH₂ (obtenue par hydrogénation en milieu chlorhydrique de la semicarbazone de l'acétone en présence de Pt colloïdal) à la semicarbazone de l'acétone; par oxydation au permanganate en milieu sulfurique, ils obte-

naient un azoïque de formule

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array} \text{CH} - \text{N} = \text{N} - \text{CO}$$

— NH²; ils ont admis la structure azoïque de ce corps à cause de sa forte coloration jaune et parce qu'il ne donnait pas de sels avec les acides; de plus ce produit, sous l'influence de traces d'alcalis, subit une transposition spéciale, conduisant à la semicarbazone de l'acétone. Le rendement était de 33 % environ.

J'ai appliqué le principe de cette méthode à la cyclohexyl-semicarbazide (2) en modifiant les conditions expérimentales après étude préalable, de façon à améliorer le rendement.

8 gr. de cyclohexyl-semicarbazide sont mis en solution dans 100 cc d'acide sulfurique 1/2; le mélange est refroidi dans un mélange réfrigérant (glace et sel), puis on y verse peu à peu et en agitant, une solution de 4 gr. 5 de permanganate dans 100 cc. Il se précipite franchement un corps jaune qui doit être la cyclohexyl-azo-formamide, suivant l'équation d'oxydation:



On attend quelques instants après l'introduction du perman-

(2) Poth et Bailey (*loc. cit.*) qui ont préparé après moi, la cyclohexyl-semicarbazide n'ont pu isoler l'azoïque correspondant par oxydation.

ganate, qui doit être en très léger excès, et en continuant à refroidir; puis on essore rapidement. Dans l'eau-mère, qui a une teinte jaune, on peut encore extraire par l'éther environ 0 gr. 3 du corps jaune.

Ce corps est peu soluble dans l'eau à froid et très soluble à chaud, purifié plusieurs fois par ce procédé, il se présente sous forme de petits cristaux jaunes, fondant entre 118°-119° en se décomposant; par purification dans la benzine il fond également à 117°-119°. Le point de fusion n'est pas net et l'on observe un commencement de ramollissement des cristaux dès 115°. Il est soluble dans les solvants usuels: éther, acétate d'éthyle, alcool méthylique. A l'air et en l'absence de solvant, il reste inaltéré et ne se transpose pas en semicarbazone, même après trois mois.

Transposition. — L'azoïque est mis en solution dans l'alcool méthylique, on chauffe à ébullition commençante, à ce moment on verse quelques gouttes d'une solution concentrée de soude; la teinte jaune disparaît presque instantanément; il suffit de filtrer à chaud; par refroidissement la semicarbazone de la cyclohexanone précipite en jolies paillettes blanches. L'azoïque, sous l'influence de l'alcali, a subi la transposition suivante :



J'ai choisi l'alcool méthylique comme solvant pour la transposition, car d'une part l'azoïque y est très soluble et d'autre part la semicarbazone peu soluble: on obtient ainsi 6 gr. de semicarbazone de la cyclohexanone qui, brut, fond à 166°-168°.

Le rendement est de l'ordre de 75 % et peut atteindre 80 % en récupérant la semicarbazone en solution dans l'alcool mé-

thylique. Enfin, de la semicarbazone et par hydrolyse, on passe facilement à la cyclohexanone.

Remarques. — 1° Il convient de noter que le permanganate en milieu alcalin donne directement la semicarbazone de la cyclohexanone. Les rendements sont moins bons. Ici, comme en milieu acide, l'oxydation a lieu par le terme transitoire azoïque; on peut le montrer très facilement de la façon suivante: après avoir versé environ la moitié de la quantité théorique de permanganate au mélange refroidi: semicarbazide + soude, on ajoute de l'éther et l'on agite; l'éther a une coloration jaune et abandonne, par évaporation, un corps jaune pâle, qui est l'azoïque brut fondant vers 114°.

2° Il a également été étudié d'autres agents d'oxydation, qui n'ont pas donné de bons rendements, H^2O^2 , eau de chlore, etc. Enfin, l'oxygène en présence de noir de platine: ce dernier essai fut négatif.

Passage direct de la cyclohexyl-semicarbazide à la cyclohexanone. — On voit qu'il est très facile de passer par oxydation de la cyclohexyl-semicarbazide à la cyclohexanone pure en passant intermédiairement par l'azoïque et isolant la semicarbazone. Le rendement est de 67 %.

On peut d'ailleurs éviter d'isoler la semicarbazone, l'azoïque bien essoré, est placé dans un ballon contenant un peu d'eau que l'on chauffe, on alcalinise légèrement le mélange. L'azoïque se transpose peu à peu en semicarbazone; on acidule ensuite avec de l'acide suflurique à 15 % en léger excès par rapport à la quantité théorique, on chauffe au réfrigérant ascendant pendant une heure, puis on entraîne la cétone formée à la vapeur d'eau: il suffit ensuite d'extraire celle-ci à l'éther après avoir saturé le distillat par du chlorure de sodium.

Enfin, en étudiant de plus près l'oxydation de la cyclohexyl-semicarbazide par le permanganate en milieu sulfurique, on perçoit nettement, au cours de l'oxydation, une forte odeur de cyclohexanone; j'ai vérifié aisément que la cyclohexanone provenait de l'azoïque qui, même à froid, et *en présence d'acide sulfurique*, se transpose en semicarbazone, laquelle subit l'hydrolyse, puisqu'il y a de l'acide sulfurique en excès.

L'azoïque subit donc la transposition, aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique; toutefois cette transposition est excessivement rapide à froid avec les alcalis, lente avec l'acide sulfurique à froid, mais très rapide à chaud. Il en résulte que si l'on veut passer de la cyclohexyl-semicarbazide à la cyclohexanone en une seule opération, par oxydation en milieu sulfurique, on peut produire la transposition de l'azoïque dans le ballon même où l'on a opéré, ainsi que l'hydrolyse ultérieure; en ajoutant, après oxydation, la quantité nécessaire d'acide sulfurique à 15 %, il suffit d'entraîner à la vapeur d'eau, dès la fin de la transposition (qui est facile à saisir), ce qui modifie sensiblement, au point de vue du temps, la technique donnée précédemment. On obtient ainsi, avec des rendements dépassant 70 %, de la cyclohexanone pure Eb. = 153 (N. C.) sous 748,5.

Oxydation des méthyl-cyclohexyl-semicarbazides. — La méthode d'oxydation précédemment décrite pour la cyclohexyl-semicarbazide s'applique également aux trois méthyl-cyclohexyl-semicarbazides. Il convient toutefois d'oxyder, en refroidissant plus énergiquement (mélange réfrigérant vers 10°).

Dans les trois cas, on obtient un corps jaune plus ou moins pur et qui, sous l'influence des alcalis, se transpose aisément

en semicarbazones correspondantes, d'où il est facile de passer aux trois méthyl-cyclohexanones correspondantes.

J'ai étudié particulièrement le dérivé provenant de l'oxydation au permanganate de l'ortho-méthylcyclohexyl-semicarbazide, c'est un corps jaune soluble dans les solvants usuels ; après une première purification dans le benzène, il fondait mal vers 83°-85°, une seconde purification dans l'acétate d'éthyle, parfaitement neutre, l'amenait à fondre vers 87°-90° et je n'ai pu obtenir un produit fondant à point fixe. Il semble que, sous l'influence de la chaleur, l'azo se transpose progressivement en semicarbazone. En effet, le produit fondant à 83°, ainsi que celui fondant à 90°, donnaient par transposition (alcalis), la même semicarbazone de l'ortho-méthyl-cyclohexanone, très pure, fondant à 190°-191°.

Cette hypothèse a été vérifiée de la façon suivante : le produit fondant vers 90° a été chauffé avec de l'alcool aqueux pendant 5' (il est peu soluble dans l'eau bouillante). Par refroidissement, j'ai obtenu un produit jaune pâle, fondant vers 170° (le produit de départ était jaune foncé) lequel, traité par l'alcool aqueux et chaud, a conduit un corps fondant à 187°, puis, par un même traitement, à 190°-191° (point de fusion de la semicarbazone de l'ortho-méthyl-cyclohexanone). Ce dernier produit était blanc : l'azoïque s'était donc transposé par simple chauffage à l'air, l'azoïque correspondant à la cyclohexyl-semicarbazide, après deux purifications dans l'eau bouillante et une troisième dans l'eau aiguisée d'alcool fondait toujours à 118°-119°.

Remarque. — Lorsque l'on passe des semicarbazides hexahydroaromatiques aux cétones, on peut récupérer les 2/3 de la semicarbazide employée dans la captation en utilisant le procédé indiqué à ce sujet par Bouveault et Locquin (*loc. cit.*).

CHAPITRE VI

HYDROGÉNATION DES PHÉNOLS PAR LE NICKEL

Les phénols hydrogénés par le nickel donnent-ils intermédiairement des cétones?

1° *En milieu gazeux*: Nous avons vu que Sabatier et Senderens (*loc. cit*) attribuent la fraction de cyclohexanone existant dans le cyclohexanol à une déshydrogénation partielle de ce dernier. De plus, ils peuvent transformer ce mélange en cyclohexanol pur, par nouvelle hydrogénation du mélange sur le nickel à 140°-145°.

Holleman (*loc. cit*), ayant refait les expériences de Sabatier-Senderens, contredit leurs résultats. Il n'a pu éliminer la cyclohexanone du mélange que par un traitement chimique et non par hydrogénation de la cyclohexanone en cyclohexanol.

2° *En milieu liquide*: Brochet (1), au sujet de l'hydrogénation du phénol par Ni, dit notamment: « Dans les nombreux essais faits, je n'ai jamais trouvé aucun produit intermédiaire entre le phénol et le cyclohexanol, même au début des opérations. L'hydrogénation est donc la même, que l'on opère sur

(1) C. R. 175, p. 584, 1922.

le nickel, soit en milieu liquide, soit à l'état de vapeur, comme dans le procédé Sabatier-Senderens. D'autre part, alors que, dans ce dernier cas, on peut avoir formation de cyclohexène, cyclohexane et surtout de cyclohexanone, on peut restreindre la proportion de cette dernière en opérant à température aussi basse que possible et *il n'y a aucune autre impureté que la matière première non transformée, si la réaction n'a pas été poussée à fond.*

Dans un mémoire détaillé, publié à la Société Chimique de France (1922, t. 31, p. 1276), Brochet, parlant de l'hydrogénation des phénols en milieu liquide (à 150° sous 10-15 atm.), affirme à nouveau « que le cyclohexanol qu'il obtient est rigoureusement pur et exempt de cyclohexène et de cyclohexanone ».

Ces conclusions prenaient d'autant plus d'importance que MM. Vavon et Détrie (*loc. cit*), venaient de mentionner la formation intermédiaire de cyclohexanone par hydrogénation du phénol par le platine.

Or, Armstrong et Ailditch (*loc. cit*) ont également hydrogéné du phénol sous pression en milieu liquide à 150°-190° par le nickel, en présence d'un activateur; comme produit final, ils obtiennent du cyclohexanol contenant 5 % de cyclohexanone.

Les avis étaient donc partagés; j'ai entrepris quelques essais d'hydrogénation du phénol en milieu liquide par le nickel, car, avec la méthode de dosage des cétones qui a été indiquée, il est possible de déceler une partie du cyclohexanone dans 1.000 parties de cyclohexanol; par suite, il est facile de savoir s'il se forme ou non de la cyclohexanone dans l'hydrogénation du phénol par le nickel.

J'ai utilisé pour ces essais l'appareil « Le Catalytic » (1), permettant d'opérer sur 200 gr. à 1 kg. de phénol; cet appareil est muni d'un bon agitateur à palettes; en outre, il permet, grâce à un système de bougies filtrantes, d'effectuer des prises d'essais à un instant donné, en cours d'hydrogénation. Le liquide sort exempt de catalyseur.

Le nickel utilisé était préparé par réduction de l'oxyde noir, provenant de la calcination de l'hydro-carbonate de nickel commercial.

a) Dans un premier essai, portant sur environ 200 gr. de phénol, j'ai opéré vers 195° avec 30 gr. de nickel, sous une pression de 3 à 5 atm.; après avoir fixé de l'ordre du quart de l'hydrogène théorique, la cyclohexanone fut recherchée, puis dosée sur une prise d'essai. Cyclohexanone = 15 %.

b) Un second essai, identique au précédent, a été arrêté lorsque environ le tiers de l'hydrogène théorique a été fixé; il fut trouvé 14 % de cyclohexanone.

Afin de bien montrer l'existence de cette cétone dans le mélange, 25 gr. de ce produit partiellement hydrogéné ont été traités par la soude en présence d'éther; puis, l'éther évaporé partiellement, on ajoute une solution de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude; l'on peut isoler environ 2 gr. 5 de semicarbazone de la cyclohexanone fondant à 166°-166°5.

Dans l'hydrogénation du phénol en milieu liquide, il se forme donc intermédiairement de la cyclohexanone, qui disparaît en fin d'hydrogénation. Toutefois, il semble difficile de faire disparaître les dernières traces de cyclohexanone dans le cyclohexanol.

(1) L'appareil « Le Catalytic » est fabriqué par l'Oxhydride Française, rue Béranger, Malakoff, Paris.

En effet, j'ai hydrogéné par le nickel (20 gr.) à 150° et sous 4-5 atm., du cyclohexanol contenant 15 % de cyclohexanone (cyclohexanone ajoutée à du cyclohexanol commercial, qui en contient toujours un peu, 1,5 %); la teneur du mélange est tombée à environ le dixième de sa valeur primitive, soit 1,5 %. Je n'ai pu aller plus loin, malgré une hydrogénation prolongée (1).

Il était intéressant également, pour généraliser, de voir si les crésols donnaient intermédiairement des cétones par hydrogénation au nickel en milieu liquide.

200 gr. de méta crésol ont été hydrogénés par 30 gr. de nickel, sous une pression moyenne de 5 à 3 atm. à 205°. Après avoir fixé le quart de l'hydrogène théorique, on trouve nettement de la méta-méthyl-cyclohexanone dans le mélange, environ 5 %.

Il résulte de cette étude que le phénol et les crésols hydrogénés par le nickel semblent se comporter comme avec le platine et donnent intermédiairement les cyclohexanones correspondantes. Le mécanisme de l'hydrogénation des phénols par le nickel en milieu liquide semble donc être le même que par le platine.

(1) Il se peut d'ailleurs, qu'une petite quantité de cyclohexanone échappe à l'hydrogénation du fait du grand volume de l'appareil utilisé et dont certaines parties sont soumises à une agitation peu intense. D'autre part, malgré les précautions prises, il peut rester un peu de cétone dans les bougies de filtration, enfin il est possible, au moment des prélèvements effectués par ces bougies à 150°, qu'une très petite quantité de cyclohexanone soit oxydée par l'air.

CONCLUSIONS

—Dans ce travail sur l'hydrogénation des phénols par le noir de platine, j'ai montré que :

1° Il se forme toujours un mélange de carbure et d'alcool hydro-aromatique.

2° Les phénols passent intermédiairement par le terme cétonique correspondant (cétone hydro-aromatique).

3° L'on peut capter ces cétones hydro-aromatiques intermédiaires par la semicarbazide et l'hydroxylamine.

4° Des dérivés de la semicarbazide ainsi obtenus, on peut revenir facilement aux cétones hydro-aromatiques et préparer par ce procédé de nouvelles cétones, non connues (propyl-cyclohexanone...).

5° L'hydrogénation des phénols par le noir de platine ne semble pas être différente de l'hydrogénation par le nickel, avec ce dernier catalyseur les phénols donnent également les cétones intermédiaires, que l'on opère en milieu liquide (Brochet) ou à l'état gazeux (Sabatier-Senderens).

Enfin, incidemment, j'ai indiqué comment, par hydrogénation des oximes des cétones cycliques, on peut préparer de nouveaux dérivés de l'hydroxylamine.

Vu et approuvé :

Nancy, le 18 Juin 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. PETIT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 19 Juin 1924.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Ch. ADAM,

Membre de l'Institut.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

Emploi de l'Aluminium dans l'Industrie

Alliages industriels à base d'aluminium

NANCY - SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

